

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE
DE CATALYSE.

par

Denise BARTHOMEUF
Licenciée-es-sciences physiques
Assistante à la Faculté des Sciences.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ACIDES
DES GELS MIXTES SILICE-ALUMINE.

Soutenue le 17 juillet 1962 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

J. DREUX

Examineurs

Y. TRAMBOUZE

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE
DE CATALYSE.

par

Denise BARTHOMEUF

Licenciée-es-sciences physiques
Assistante à la Faculté des Sciences.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ACIDES
DES GELS MIXTES SILICE-ALUMINE.

Soutenue le 17 juillet 1962 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

J. DREUX

Examineurs

Y. TRAMBOUZE



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON

DOUIN

MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN

MM. MENTZER

De LARAMBERGUE

MOUSSA

DOEUVRE

JAFFARD

SOLLAUD

Doyen

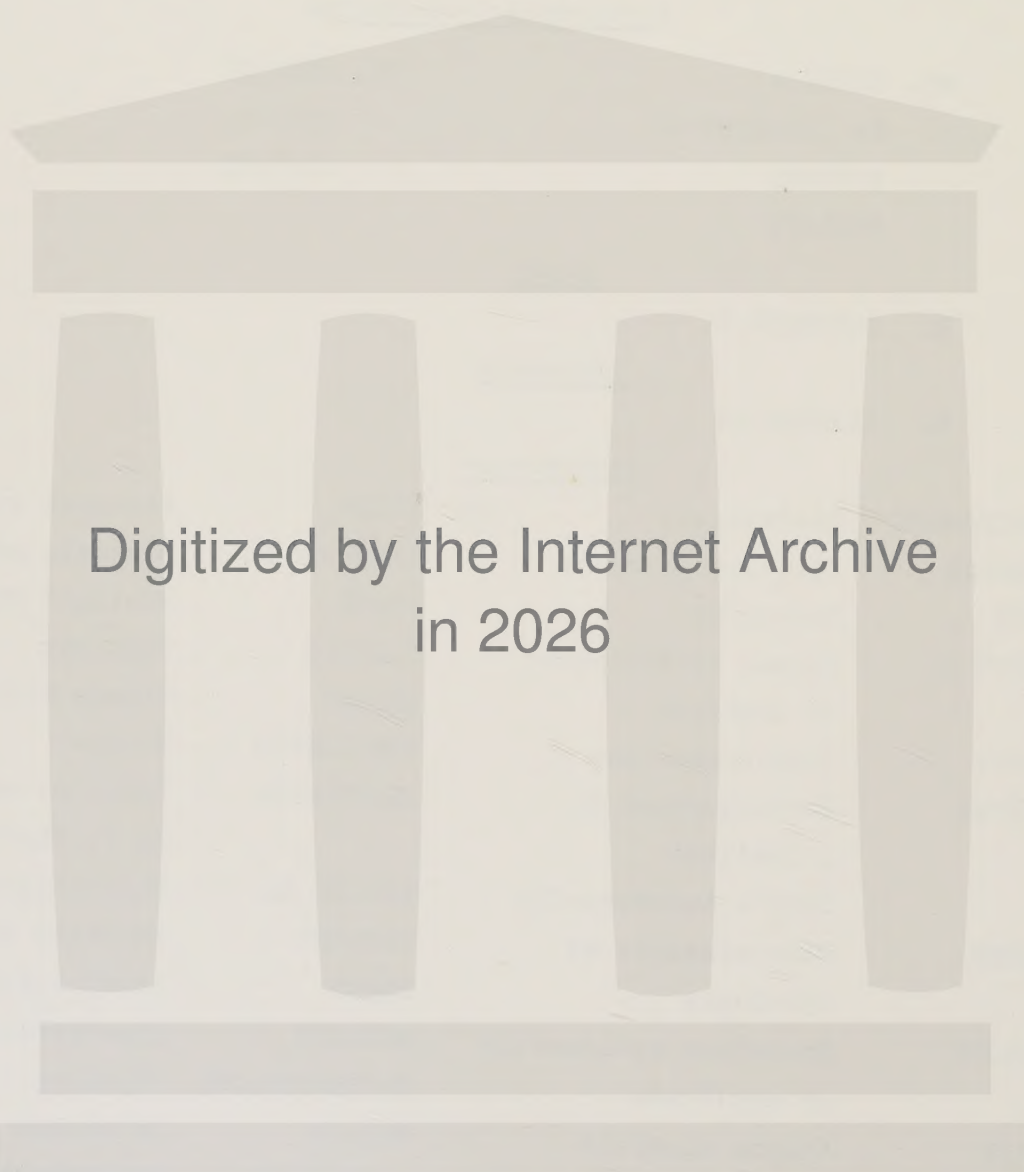
M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. NIGON	Zoologie exp.
DEJARDIN	Physique générale	GAUTHIER H.	Géologie générale
DOUIN	Botanique	VIRET	Géologie générale
EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral	WAUTIER	Zoologie
COURTY	Chimie-physique	CHOPIN	Chimie biologique
PRETTRE	Correspondant de l'Institut	CUEILLERON	Chimie
	Chimie industrielle	BRACONNIER	Méthodes mathémat. de la Physique
KUHNER	Microbiologie et Mycologie	EYRAUD Ch.	Chimie-physique app.
		SARAZIN	Physique nucléaire
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	PERES	Physiologie
		MESNARD	Electronique
PARIS	Chimie minérale	GRANDMONTAGNE	Physique
AUMERAS	Chimie	BOIDIN	Botanique
COLONGE	Chimie organique	BOUTILLIER	Minéralogie
FLANDRIN	Géologie appliquée	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
JANIN	Physique experimen.	DREUX	Chimie organique
BERNARD	Physique indus.	TEICHNER	Chimie industrielle
DUFAY J.	Correspondant de l'Institut	PAVANS de CECCATY	Zoologie
	Astronomie	MERLIN	Chimie analytique
		DUFAY M.	Phys. de l'atmosphère



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0043

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématique
LAFORGUE	Physique
DAVID L.	Géologie générale
GAUTHIER J.	Chimie
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT	Physique
MM. CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématique
MICHEL	Minéralogie
Mme ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématique
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématique
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématique
Mle GAUTHERON	Chimie-Biologie
BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
LUBET	Physiologie

Maitres de Conférences Adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

AVANT - PROPOS

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueillie dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné lors de l'exécution de ce travail réalisé au laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs PRETTRE, Ch. EYRAUD, DREUX et TRAMBOUZE qui nous ont fait l'honneur de constituer notre Jury.

Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au C.N.R.S. nous a fait très souvent profiter de sa grande connaissance du sujet traité dans ce travail et nous le remercions bien vivement d'avoir suivi avec une extrême attention nos recherches dans ce domaine.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur PERRIN, Chargé de Recherches au C.N.R.S. Il nous a fait profiter de toute son expérience et sa connaissance des problèmes qui se sont posés à nous nous a grandement aidée.

Nos remerciements vont également à nos camarades de laboratoire pour le climat de sympathie qu'ils y ont créé. Nous n'avons jamais fait en vain appel à Messieurs de MOURGUES, CLAUDEL et WEILL.

Mademoiselle BERTHIER nous a permis un travail plus rapide en effectuant pour nous de nombreuses mesures expérimentales.

INTRODUCTION.

Le raffinage du pétrole brut fait appel à de nombreux procédés catalytiques parmi lesquels le craquage est certainement le plus important par le tonnage traité.

La demande sans cesse accrue en essence a fait rapidement abandonner le craquage thermique et le besoin en carburants à indice d'octane élevé a nécessité l'emploi de catalyseurs de plus en plus spécifiques. En effet, les masses de contact ne permettent pas seulement une accélération de la vitesse du craquage mais conduisent aussi à une répartition qualitative et quantitative différente des produits craqués. La sélectivité des différents catalyseurs laisse entrevoir la possibilité pour l'avenir de régler la production d'une unité de raffinerie selon la demande saisonnière (1).

De nombreux catalyseurs ont été essayés au laboratoire mais l'industrie pétrolière qui utilise journellement plusieurs centaines de tonnes de ces solides n'a retenu que ceux présentant de bonnes propriétés catalytiques et mécaniques, une stabilité thermique convenable et une régénération facile et peu coûteuse.

Actuellement les catalyseurs les plus couramment employés industriellement sont les argiles naturelles activées par un traitement acide (montmorillonite, argiles type kaolinite), ainsi que les catalyseurs synthétiques silice-alumine et silice-magnésie. La différence de texture de ces masses de contact ne saurait expliquer seule leur sélectivité vis-à-vis des réactions catalysées. La composition chimique du gel doit donc jouer un rôle important et des études de laboratoire ont été entreprises sur d'autres solides tels que les mélanges Al_2O_3 - ZrO_2 (2), Al_2O_3 - B_2O_3 (3) ou sur des argiles activées traitées par un phosphate de magnésium (4).

Les études les plus anciennes des catalyseurs de craquage concernent en fait les silico-aluminates naturels et synthétiques puisque des brevets les concernant ont été pris dès 1923. HOUDRY consacre leur importance industrielle en les régénérant par la combustion du coke déposé au cours du craquage.

Par analogie avec l'action efficace d'acides minéraux sur certaines réactions d'hydrocarbures, on a pensé rapidement que l'activité des catalyseurs silice-alumine pouvait être due à une acidité du solide et dès 1933, AYER (5) signale que son catalyseur de polymérisation se comporte comme un acide.

Les terres naturelles utilisées comme premières masses de contact ont un réseau régulier de silice et d'alumine dont les charges négatives en excès sont neutralisées par des cations alcalins ou alcalino-terreux. Sans traitement chimique préalable, elles n'ont pas de propriétés catalytiques mais une activation par un acide concentré et chaud (6) leur confère les qualités d'un catalyseur.

Le comportement de ces zéolithes naturelles a permis d'envisager un processus comparable pour l'obtention de solides synthétiques actifs en catalyse. Ainsi les gels mixtes silice-alumine contenant un ion alcalin ou alcalino-terreux sont en général inactifs dans les réactions d'hydrocarbures. Un échange acide élimine le cation du solide et lui donne une acidité mesurable et une activité catalytique.

La morphologie des sites catalytiquement actifs a été l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci semblent plus fructueuses quand elles sont interprétées à la lumière de la nature acide de la masse de contact. Aussi nous attacherons-nous d'abord aux travaux relatifs à ce sujet avant d'aborder l'exposé des diverses hypothèses sur la nature des sites actifs.

- PROPRIETES ACIDES DES GELS MIXTES SILICE-ALUMINE

Si le caractère acide des catalyseurs silice-alumine a été reconnu depuis longtemps, la nature de l'acidité développée dans ces solides a soulevé de nombreuses controverses. Des chercheurs ont cependant apporté des preuves de l'existence de certains types de centres.

Par étude infra-rouge de la chimisorption d'ammoniac par les gels mixtes silice-alumine, MAPES et EISCHENS (7), NICHOLSON (8) montrent la présence simultanée d'acides de Lewis et d'acides de Brönsted. O'REILLY (9) par application de la résonance magnétique nucléaire met le proton en évidence dans les gels de silice et dans les gels mixtes silice-alumine. Il pense que le proton existe dans les deux corps sous forme de groupes OH liés au silicium. La contribution des OH liés à l'aluminium serait faible. L'étude électrochimique en très haute fréquence de l'adsorption d'ammoniac par les gels de silice et d'alumine (10) montre également la présence d'une acidité protonique du gel de silice et non du gel d'alumine.

PANTCHENKOV (11) traite un catalyseur silice-alumine par l'acide chlorhydrique normal. Il étudie la stabilité de la forme hydrogène ainsi obtenue et constate qu'elle se transforme d'elle-même en forme aluminium.

L'acidité de Lewis d'une surface de gel mixte est étudiée par OKUDA (12). Il suit l'adsorption de p. phénylènediamine donneur d'électrons typique par spectroscopie visible et attribue une bande à 4280 Å à la présence de sites accepteurs d'électrons dans le solide. Les sites acides de Lewis seraient également responsables de l'adsorption de paraffines étudiée par LEFTIN (13) sur les mêmes catalyseurs par spectrophotométrie.

A la lumière de ces études antérieures, on peut envisager l'existence simultanée des différents types acides suivants dans les gels mixtes silice-alumine.

Acidité liée à l'atome d'hydrogène

La présence de ce dernier peut se concevoir de deux manières différentes :

- sous forme de proton associé à l'anion d'un acide alumino-silicique ; il peut jouer alors le même rôle que l'hydrogène d'un acide halogéné par exemple.

- en tant que composant d'un groupe hydroxyde, il est susceptible de se comporter comme un hydrogène partiellement cationique.

Acidité de Lewis

L'aluminium accepte la paire d'électrons d'une base de Lewis. Si cette base est l'eau, il pourra s'hydrater dans certaines conditions en formant un acide de Brønsted.

Mesure de l'acidité

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour évaluer les différentes acidités. En fait, il est difficile de trouver une réaction acide-base spécifique de tel ou tel type d'acidité, dans un milieu inerte vis-à-vis du solide. Dans la grande majorité des cas, il y a action simultanée du réactif sur les centres protoniques et les centres de Lewis. Dans l'étude des groupes hydroxydes, il est cependant peu probable que les centres de Lewis perturbent les mesures, les méthodes et les réactifs choisis n'intéressant que les entités OH.

Acidité protonique

GRENALL (14) titre l'acidité du solide mis en suspension aqueuse par une solution de potasse, WALLING (15), BENESI (16) adsorbent des

indicateurs colorés sur la surface des solides et en déduisent la force de l'acidité. JOHNSON (17), HOLM, BAILEY et CLARK (18) étudient la variation d'acidité des catalyseurs en fonction de traitements thermiques. Ils emploient la méthode de TAMELE (19) de titration par la n-butylamine de l'acidité du solide mis en suspension dans le benzène. Utilisant une méthode inspirée de celle de MAEHL, de MOURGUES (20) échange le proton du solide par un cation NH_4^+ en milieu aqueux.

De nombreuses adsorptions en phase gazeuse ont été réalisées. Elles ont l'avantage d'éviter le contact solide-eau qui peut perturber le résultat. L'adsorption d'ammoniac a été suivie par calorimétrie (21), variation de pression (22) (23) (24) ou de résistivité (25). La pyridine, de nombreuses amines ont été également utilisées par KRYLOV et FOKINA (26), RICHARDSON et BENSON (27). En opérant avec de la n-butylamine, CHESSICK, ZETTLER-MOYER (28) et HIRSCHLER (29) obtiennent d'intéressants résultats sur le spectre des forces acides. Ce dernier traite le catalyseur avec des quantités croissantes de n-butylamine. Après chaque réaction, il étudie la force de l'acide n'ayant pas réagi avec des indicateurs de Hammett. Il essaie de relier la force acide de ces catalyseurs à leur spécificité dans le craquage du pétrole.

PANTCHENKOV et GRIAZNOVA (30) font un échange de deutérium avec l'hydrogène du catalyseur. La réaction est peu importante mais semble cependant montrer un maximum de rendement pour une température de prétraitement du catalyseur de 500°-600°C.

Etude des groupes OH

L'importance du rôle joué par l'eau dans le craquage catalytique n'est plus à souligner (31). Il est généralement admis qu'elle intervient sous forme de groupes hydroxydes liés chimiquement à la surface du solide. L'eau retenue à la surface par des forces plus faibles (par ex. liaisons de Van der Waals) semble jouer un rôle moins critique.

TOPCHIEVA (32), HINDIN, MILLS et OBLAD (33) entre autres signalent que l'élimination totale de l'eau d'un catalyseur le rend inactif. L'introduction de quelques traces peut lui redonner une activité importante.

L'échange isotopique H_2O - D_2O utilisé par FRIPIAT et GASTUCHE (34), PANTCHENKOV (30), HINDIN, MILLS, OBLAD (33), HALDEMAN, EMMETT (35) a fourni d'intéressants renseignements et donne accès à la totalité de l'eau du catalyseur. FRIPIAT (36) applique la réaction de méthylation par le diazométhane. UYTTERHOEVEN (37) utilise la réaction de Grignard et mesure le méthane dégagé par action de CH_3Li sur le solide. WEISS et SHAPIRO (38) présentent un intéressant essai de distinction entre les OH liés à l'aluminium et ceux liés au silicium, en fonction de la température de prétraitement du catalyseur.

NACCACHE et IMELIK (39) approfondissent l'étude de la surface des gels de silice, d'alumine et de silice-alumine, par l'emploi de la réaction d'hydrolyse du diborane. Ils précisent la forme sous laquelle l'eau existe à la surface du solide d'après la valeur du rapport du volume de l'hydrogène libéré par la réaction à celui de diborane consommé. Il apparaît ainsi qu'après un chauffage préalable au-dessus de 400° , la surface du gel de silice ne contient plus que des groupes hydroxydes. L'interprétation des résultats fournis par les gels mixtes silice-alumine est plus délicate du fait de la participation des différentes formes d'acidité de ces solides à la réaction d'hydrolyse du diborane.

L'ensemble des méthodes utilisées se heurte au difficile problème de la distinction entre l'eau adsorbée physiquement et l'eau de constitution. NOLL, DAMM et FAUSS (40) pensent le résoudre en se fondant sur la cinétique d'action du réactif de Fischer. Elle serait plus rapide pour l'eau que pour les groupes hydroxydes et permettrait ainsi une étude quantitative des différentes formes d'eau des gels.

Acidité de Lewis

L'accès direct à l'acidité de Lewis seule n'est possible que par un nombre restreint de méthodes. Il faut opérer en milieu non aqueux pour éviter l'action perturbatrice de l'eau agissant comme base de Lewis. EYRAUD, LENOIR, CORBET (41) utilisent cette propriété de l'eau pour mesurer l'acidité superficielle d'alumine. Le réactif doit être un donneur d'électrons mais ne doit pas être en même temps une base de Brönsted. Ainsi l'ammoniac et les amines mesurent globalement les deux types d'acidité.

Par spectroscopie visible (12) ou infra-rouge (7) (8), il est cependant possible de différencier l'adsorption des centres de Lewis de celle des centres de Brönsted.

TRAMBOUZE (42) utilise des bases types de Lewis : le dioxane ou l'acétate d'éthyle et peut ainsi isoler l'acidité non protonique.

II - CONSTITUTION DES SITES CATALYTIQUEMENT ACTIFS

Si l'on s'accorde généralement à reconnaître une parenté entre les centres acides et actifs des catalyseurs, l'origine, la morphologie et le mode d'action de ces centres sont fortement discutés et la nature amorphe des gels empêche toute étude fructueuse par diffraction X, sauf après chauffage à des températures de l'ordre de 800°C (20) (43).

L'acidité et l'activité catalytique sont de toute évidence liées à la présence simultanée de silicium et d'aluminium, que ce dernier soit intégré dans la masse du solide ou qu'il se trouve au contraire sous forme de particules d'alumine simplement juxtaposées à celles de silice. En effet, les gels d'alumine et ceux de silice sont inactifs vis-à-vis du craquage des hydrocarbures et possèdent une acidité beaucoup plus faible que celle du gel mixte.

Se basant sur les règles générales concernant la structure des solides ioniques (44), THOMAS (45) et TRAMBOUZE (46) considèrent le catalyseur synthétique comme un réseau tridimensionnel de silice dans lequel une charge négative peut être créée par substitution isomorphe d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} . L'ion aluminium introduit est tétracoordiné et l'équilibre électrique du solide est rétabli par neutralisation de la charge négative en excès par un proton, un ion alcalin ou un ion ammonium. Pour TRAMBOUZE et coll., l'acide ainsi créé se déshydrate progressivement sous l'influence de traitements thermiques en donnant un acide de Lewis, la somme des acidités de Lewis et de Brönsted restant constante quelle que soit la température du traitement.

Par contre, TAMELE (19), indépendamment de toute considération sur le nombre de coordination de l'aluminium, propose un modèle basé sur les propriétés électriques (polarisation) des liaisons chimiques dans le groupe $\text{Al}^{3+}:\text{O}:\text{Si}^{4+}$ et la polarisation de l'eau pour former un ion hydrogène lié à ce site. Le nombre de coordination peut être variable sur une surface relativement mobile, particulièrement en présence d'eau adsorbée. En ceci, il rejoint OBLAD, MILLIKEN et MILLS (43) qui se basant sur le principe de la coordination réversible de l'ion aluminium supposent au départ qu'un gel mixte calciné contient des particules de silice et d'alumine dans lesquelles l'aluminium est tricoordiné. Les ions aluminium se partagent aux interfaces l'oxygène avec la silice sont des acides du type de Lewis "potentiel". A l'approche d'une base, ils se transforment en aluminium tétracoordiné par migration d'oxygène ou de groupes hydroxydes.

TOPCHIEVA, PANTCHENKOV et coll. (32) pensent également à un mélange intermicellaire d'alumine et de silice, les centres actifs se trouvant au contact de deux particules ; une certaine quantité d'eau serait nécessaire à leur formation.

Pour DANFORTH (47) tous les sites acides ne seraient pas actifs. Seuls ceux liés à la présence d'aluminium tricoordiné seraient responsables de l'activité en agissant comme centres de Lewis.

DANFORTH (47), TAMELE et RYLAND (48), PANTCHENKOV et coll. (11), (49), font intervenir l'aluminium soit sous forme anionique : il participe en ce cas à la structure d'un acide alumino-silicique, soit sous forme cationique pouvant être extrait ou échangé facilement par des cations ou des protons.

Il est clair qu'aucune structure définitive pour les gels mixtes silice-alumine n'a pu être proposée avec suffisamment de preuves convaincantes. L'évolution thermique de la texture des catalyseurs a été étudiée par de nombreux auteurs, l'analyse thermique différentielle a été également appliquée à l'étude de ces solides (24), mais l'ensemble de ces résultats donne peu de renseignements pouvant être reliés à leurs propriétés catalytiques. Seuls TRAMBOUZE, PERRIN, WEILL, PRETTRE (50) décèlent par analyse thermique différentielle une transformation exothermique irréversible dans un domaine de température où l'activité catalytique présente une variation sensible. NAGEOTTE (51) étudie l'influence de la teneur en alumine du gel mixte sur ce phénomène exothermique. BOULIGYNE (52) s'attache à une étude de transformation de phase d'un tétrahydrate pour expliquer cette réaction exothermique. GUTIERREZ RIOS et MATA ARJONA (53) suivent l'évolution de ce pic d'analyse thermique différentielle sur toute une série de gels mixtes prétraités à différentes températures.

Dans le présent travail, après un premier chapitre consacré à la description des techniques expérimentales, nous aborderons l'exposé des propriétés caractéristiques des gels mixtes silice-alumine. La troisième partie sera plus particulièrement réservée à l'étude des rapports existant entre l'acidité et les autres propriétés de nos catalyseurs.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I - PREPARATION DES CATALYSEURS ACIDES ET SODES.

Nous avons principalement étudié dans notre travail des catalyseurs industriels :

- 2 produits de la firme Ketjen (Pays-Bas) dont les teneurs en alumine sont respectivement 13 et 25 % sur le produit calciné. Ces gels mixtes sont préparés par coprécipitation d'alumine et de silice.

- 2 catalyseurs Grace and Co obtenus par imprégnation d'un gel de silice par une solution de sulfate d'aluminium. L'hydroxyde d'aluminium est précipité par une solution d'ammoniaque. Les teneurs respectives en alumine de ces deux gels calcinés sont également de 13 et 25 %.

Ces catalyseurs industriels sont obtenus sous forme acide. Les ions sodium ont été éliminés par de nombreux lavages et les ions ammonium par chauffage à l'air chaud.

Nous avons également préparé un catalyseur synthétique par coprécipitation d'alumine et de silice d'après le mode opératoire suivant, selon la méthode décrite par de MOURGUES (20) :

On fait couler régulièrement 7,5 litres d'une solution de métasilicate de sodium, 5 H₂O à 170 g/l dans 5 litres d'une solution de Cl₃Al, 6 H₂O à 79 g/l. On agite constamment au cours de la précipitation. Lorsque toute la solution de métasilicate de sodium est épuisée, on ramène la valeur du pH à 7 par addition d'acide chlorhydrique sensiblement N. On laisse reposer le gel une quarantaine d'heures dans les eaux mères puis on le lave jusqu'à disparition de toute trace d'ion chlore dans les eaux de lavage. Le gel est ensuite séché à l'étuve à 110° pendant 72 heures, puis broyé finement.

Le solide ainsi obtenu est un gel sodé. Il ne possède pas d'acidité protonique et est inactif dans le craquage catalytique. Afin de l'acidifier, on l'agite pendant 1 heure, avec une solution d'acide acétique sensiblement N dans la proportion de 1 g de solide pour 100 cm³ de solution. L'excès d'acide acétique est éliminé par des lavages successifs à l'eau distillée. Le gel est à nouveau séché à l'étuve à 110°. La teneur en alumine du gel acide obtenu est de 17 % sur produit calciné.

Au cours du troisième chapitre, nous verrons que nous avons été amené à fixer des ions sodium en quantités variables sur les catalyseurs industriels précédemment décrits. Nous avons utilisé pour cela des solutions aqueuses de chlorure, acétate, carbonate et phosphate de sodium contenant 1 ion-g de sodium par litre. L'échange a été conduit de la manière suivante :

Le gel mixte est agité pendant 1 heure avec la solution aqueuse du sel alcalin (1 g de solide pour 100 cm³ de solution) puis est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à disparition des dernières traces de l'anion dans la solution de lavage. Il est ensuite séché à l'étuve à 110° pendant une nuit.

Conservation des gels mixtes

Nous avons constaté sur nos solides des variations de teneur en eau de l'ordre de 10 % en valeur absolue, selon le degré hygrométrique de l'air. Ceci n'est d'ailleurs pas surprenant étant donné l'extrême porosité de ces corps. Il s'est alors avéré nécessaire de les conserver dans une enceinte où règne une atmosphère de composition constante en vapeur d'eau. Ceci est réalisé dans une armoire étanche où l'on maintient à 30° une solution d'acide sulfurique qui assure une tension de vapeur d'eau de 10 mm de mercure. La température de cette solution est réglée au 1/5 de degré par un thermomètre à contact qui commande le fonctionnement d'une lampe infra-rouge et d'un ventilateur branché sur la lampe.

Les gels fraîchement traités séjournent un minimum de 48 heures dans cette atmosphère contrôlée avant toute étude.

II - ANALYSE CHIMIQUE

EAU -

La teneur en eau totale du solide est obtenue par calcination au four à 1000° jusqu'à poids constant. Même après un chauffage de plusieurs heures à cette température, on constate une légère reprise de poids en fonction du temps. La pesée du corps calciné doit donc être effectuée le plus tôt possible après la sortie du four.

SILICIUM

Ce dosage est mené selon le procédé classique de précipitation de la silice en milieu chlorhydrique. Le précipité de silice pesé après calcination dans un creuset de platine est attaqué par 1 cm³ de H₂SO₄ + quelques gouttes d'HF. On calcine et pèse à nouveau. La différence de poids donne la quantité de silice précipitée.

Le filtrat récupéré après séparation de la silice est utilisé pour doser les autres éléments.

ALUMINIUM

A la précipitation habituelle de l'alumine par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux, nous avons préféré la méthode plus rapide et très reproductible de précipitation d'oxinate d'aluminium. On ajoute une solution acétique d'hydroxy-8 quinoléine à la liqueur à doser amenée à neutralité. Le précipité d'oxinate d'aluminium est extrait par le chloroforme. Il donne une coloration jaune à l'oeil, qui absorbe de façon notable dans le proche u.v. . Des mesures colorimétriques sont effectuées à l'aide du colorimètre "Lumetron", équipé du filtre 3950 Å. Une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions à teneur connue en aluminium permet d'obtenir rapidement le titre de la solution analysée.

SODIUM

Trois techniques ont été utilisées concurremment :

Spectrographie d'émission :

Elle nous a surtout permis de conclure à la présence ou à l'élimination totale du sodium de nos gels. Effectuée sur le solide même, elle évite une mise en solution du cation, longue à réaliser de façon complète. Cette étude a été faite à l'aide d'un spectrographe UV 30. Le lithium a servi d'étalon interne. Les raies utilisées sont celles à 2852 Å pour le sodium et à 2741 Å pour le lithium.

Précipitation sous forme d'acétate triple de zinc, uranyle et sodium :

Ce dosage classique a été réalisé soit sur les solutions d'échange des gels, soit sur les solutions d'attaque chlorhydrique après filtration de la silice.

Analyse par activation :

Sur une série d'une trentaine d'échantillons, nous avons dosé le sodium par radioactivation (54). Les échantillons ont été irradiés à la pile

Mélusine au C. E. N. G. pendant 15 heures sous un flux de 10^9 neutrons/cm²/s.

La réaction $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ permet de doser le ^{24}Na qui est émetteur β^- de 1,4 Mev et a une période de 15 heures. L'action des neutrons sur l'aluminium et le silicium provoque aussi l'apparition d'éléments radioactifs.

La réaction $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ n'est pas gênante dans notre cas car la section efficace de capture de l'aluminium pour cette réaction est 1000 fois plus faible que celle du sodium pour la réaction précédente et l'erreur introduite de ce fait est évaluée à 50 ppm environ.

L'influence de l'isotope radioactif produit par la réaction $^{30}\text{Si}(n,\gamma)^{31}\text{Si}$ émetteur β^- de 1,47 Mev, période 2 heures 30, peut être annulée si l'on commence le premier comptage quand l'activité due au ^{31}Si est devenue très faible par rapport à celle due au ^{24}Na .

L'irradiation a été conduite sur nos produits et sur des échantillons témoins de bicarbonate de sodium répartis régulièrement le long du tube d'irradiation. L'émission en β^- de tous les échantillons et des témoins a été mesurée par 3 fois au compteur Geiger-Müller, à des intervalles de temps de 15 heures environ afin de tracer les courbes de décroissance. Nous avons ainsi vérifié que nous avions bien affaire à du sodium seul de période 15 heures. La comparaison des activités nécessite de se ramener au même instant. Après avoir effectué les corrections dues à l'irrégularité du flux de neutrons le long du tube d'irradiation, à l'auto-absorption par l'échantillon au cours du comptage et avoir tenu compte des pertes au comptage, une simple règle de trois permet de calculer la teneur en sodium des différents échantillons en prenant pour base l'activité des témoins contenant un poids connu de sodium. Nous estimons à 5 % la précision de cette méthode.

ACIDITE PROTONIQUE

Elle a été mesurée selon une méthode inspirée de celle de MAEHL et mise au point par de MOURGUES (20) :

1 g de solide est agité pendant 1 heure avec une solution M d'acétate d'ammonium, ajustée à pH 7,07 à l'aide de solutions à 10 % d'acide acétique et d'ammoniaque. Le proton du gel s'échange avec l'ion ammonium et passe en solution. L'acidité libérée est mesurée potentiométriquement. Une courbe d'étalonnage est obtenue par un dosage potentiométrique de la solution d'acétate d'ammonium par de l'acide acétique. N. On exprime cette acidité en meq H⁺/g de catalyseur.

ACIDITE DE LEWIS

La méthode employée est celle décrite par TRAMBOUZE (42).

5 g de catalyseur sont mis en suspension dans 50 cm³ de benzène ou de tétrachlorure de carbone anhydre. On y ajoute toutes les minutes 0,5 cm³ de solution N de dioxane tout en agitant régulièrement. On note à chaque addition de réactif l'élévation de température indiquée par un thermomètre au 1/100 de degré. La fin de la réaction se traduit par une cassure nette de la courbe $\Delta t = f(\text{cm}^3 \text{ ajoutés})$. On obtient ainsi en meq/g l'acidité de Lewis du solide.

FORCE DE L'ACIDITE

Les méthodes ci-dessus mesurent le nombre de sites actifs par unité de poids ou de surface du solide. Il peut être intéressant de connaître la force de l'acidité du catalyseur. Dans ce but, nous nous sommes adressé à l'adsorption par le solide d'indicateurs colorés (15).

Un indicateur coloré est susceptible de réagir avec le proton d'un acide solide selon la réaction équilibrée :



Le pK est défini par
$$\text{pK} = -\log \left| \text{H}^+ \right| \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$$

La valeur du rapport $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ fixe l'instant du virage pour chaque indicateur mais la dépendance de $\frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$ avec les propriétés d'adsorption propres à chaque indicateur peut perturber l'ordre de l'échelle des pK de virage.

HAMMETT (55) introduit une fonction :

$$\text{H}_0 = -\log a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \quad a_{\text{H}^+} : \text{activité de } \text{H}^+$$

qui lui permet de définir une échelle d'acidité. Il constate qu'en solution, en première approximation, si les couples acide-base sont de même espèce (l'espèce est déterminée par la charge électrique de l'acide et de la base, par exemple $\text{H}^+ \text{B}/\text{B}$ ou $\text{HB}/\text{B}^- \dots$) le rapport $\frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$ est le même pour

ces divers couples. WALLING (15) étend les conclusions de HAMMETT au cas des acides solides.

Les indicateurs que nous avons utilisés sont solubles dans l'eau. Leur pK_A est donné par les tables :

Indicateur	pK_A	Solution employée
Jaune de métanile	1,2 - 2,3	Solution aqueuse 0,02/00
Orangé IV	1,3 - 3,2	" " "
Rouge Congo	3,0 - 5,0	" " "

Pour évaluer la force de l'acidité des gels mixtes sodés, nous avons opéré en milieu benzénique pour éviter une hydrolyse superficielle et passage en solution d'une partie du sodium. Nous avons fait appel aux :

Indicateur	pK_A	
Rouge de méthyle	4,4 - 6,0	Solution aqueuse 0,02/00 dans le benzène anhydre
Jaune de beurre	2,9 - 4,0	

III - PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le but de la méthode est de mettre en évidence toute réaction se produisant dans un solide, réaction absorbant ou dégageant de la chaleur. Elle a été abondamment décrite dans la littérature (56) (57) (24).

Nous avons utilisé un bloc de kanthal cylindrique percé longitudinalement de trois cavités cylindriques symétriques par rapport à son axe. L'une d'elles remplie de kieselghur calciné inerte thermiquement indique à chaque instant la température de l'expérience grâce à un thermocouple chromel-alumel placé en son centre. Une soudure de thermocouple différentiel Pt, Pt-Rh à 10 % est disposée dans la seconde cavité remplie également de substance témoin, tandis que l'autre soudure plonge dans la troisième cavité contenant le solide étudié. L'ensemble du bloc ainsi équipé est placé dans la zone isotherme d'un four Danou à résistance de platine permettant d'atteindre des températures de 1400°. La montée linéaire du four de 10°/min. est réglée manuellement à l'aide d'un alternostat 0-220 V. Les forces électromotrices des deux thermocouples sont enregistrées graphiquement sur un

Speedomax MECI X. Y. L'élévation de température du bloc provoque le déroulement du papier selon les ordonnées tandis qu'en X, où la sensibilité est de 1 mV pour toute l'échelle, s'inscrit la différence de température entre le témoin et le solide étudié lorsqu'un phénomène thermique se produit dans l'échantillon.

THERMOGRAVIMETRIE

Afin d'étudier les variations de poids de nos solides au cours de leur traitement thermique, nous avons utilisé la thermobalance Chevenard à enregistrement graphique. Le produit est placé dans un creuset de porcelaine à l'intérieur du four de traitement ; la perte ou le gain de poids s'inscrit directement en fonction du temps. La montée linéaire du four de 5°/min est réglée par un programmeur Chevenard et contrôlée par un thermocouple qui plonge dans le four à proximité du creuset. Il nous a été possible de faire des thermogravimétries avec circulation de gaz dans l'enceinte du four. Différents procédés ont été utilisés selon l'atmosphère que nous désirions établir autour de nos échantillons: air sec, air saturé de vapeur d'eau, ammoniac, azote.

Nous décrirons rapidement le montage employé pour la circulation d'air sec. Un tube prévu pour un passage de gaz s'adapte dans le four de la thermobalance. Un compresseur Piot et Tirouflet de puissance 7 w envoie de l'air dans l'installation après passage dans un régulateur à bulles. Le débit ainsi maintenu constant est contrôlé et mesuré par un débitmètre à huile. L'air traverse ensuite deux colonnes remplies de billes de verre rincées quotidiennement avec de l'acide sulfurique concentré, puis passe sur des pastilles de potasse et de l'anhydride phosphorique avant de pénétrer dans l'enceinte du four.

MESURE DE SURFACES

Les surfaces des catalyseurs ont été mesurées selon la méthode classique de B. E. T. (58), par adsorption d'une couche unimoléculaire d'azote à la température de l'azote liquide.

TRAITEMENTS THERMIQUES

La teneur en eau des gels mixtes silice-alumine, eau d'adsorption ou hydroxydes de constitution, évolue régulièrement en fonction des températures de chauffage du solide que celui-ci soit réalisé sous vide ou en atmosphère contrôlée. A une température donnée, l'équilibre pondéral est très long à atteindre et ceci d'autant plus que la température est plus basse. En vue de suivre l'évolution des propriétés des catalyseurs en fonction de traitements thermiques, nous avons été amené à déterminer en premier lieu, pour chaque domaine de température, le temps nécessaire

pour atteindre cet équilibre. Les traitements thermiques sont effectués par chauffage sous courant d'air sec plutôt que sous vide où la réaction exothermique rapportée dans (24) et (50) n'est plus décelée.

A sa sortie, de l'atmosphère sèche dans laquelle il est maintenu pour être traité, le solide reprend rapidement du poids ce qui rend impossible tout traitement suivi par pesées successives jusqu'à poids constant. Nous avons donc utilisé la thermobalance Chevenard équipée pour la circulation d'air sec selon le dispositif précédemment décrit. Le produit a été maintenu à température constante dans le four de la thermobalance pour une série de points compris entre la température ambiante et 580°. La perte de poids dans cette atmosphère sèche a été enregistrée, et la reprise de poids lorsque la circulation d'air est arrêtée, a été également suivie.

Le Tableau I résume les résultats obtenus. Il nous a permis de conduire jusqu'à équilibre les traitements thermiques ultérieurs des solides.

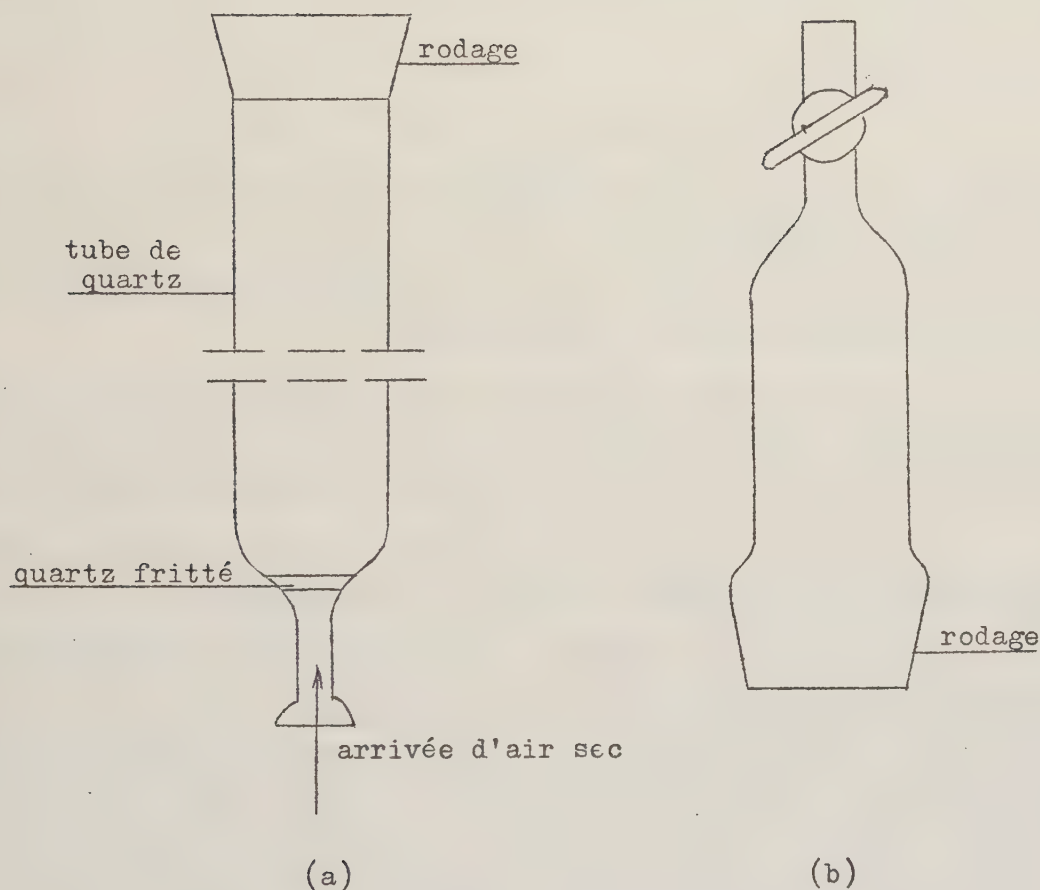
Tableau I

Température de traitement	25°	260°	380°	440°	580°
Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre	40 h	27 h	27 h	16 h	8 h

Nous avons constaté que, dans le domaine exploré, quelle que soit la température du traitement, la reprise de poids du solide est totale après des temps variables selon leur degré de déshydratation.

A la suite de ce travail préliminaire, nous avons pu mettre en service trois fours Cullmann nous permettant des traitements simultanés à des températures différentes.

La figure I représente une unité de traitement. La température du four est réglée à $\pm 1^\circ$. Pour éviter à la fin du traitement tout contact du solide avec l'air ambiant humide, nous adaptons la pièce b à la sortie du tube de quartz, laissons passer l'air sec de façon à la purger et retournons l'ensemble. La pièce b bouchée peut servir à stocker le solide traité.

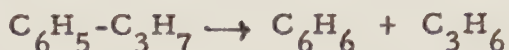
Figure I

IV - PROPRIETES CATALYTIQUES

Les tests catalytiques utilisant un gas-oil spécial fournissent des renseignements intéressants sur la répartition des produits craqués et la spécificité des catalyseurs (59). On leur préfère cependant, dans beaucoup de cas, des réactions mettant en jeu un produit de départ mieux défini qui permettent facilement des études sur la cinétique ou le mécanisme des processus. La chromatographie en phase gazeuse (60) peut rendre de grands services dans ce genre d'investigations.

Des études sur la déshydratation d'alcools, sur la polymérisation, le craquage ou l'isomérisation d'hydrocarbures saturés ou non ont été entreprises. Cependant la réaction de désalcoylation du cumène a été étudiée plus complètement. Pour ne citer que les plus récents travaux, TOPCHIEVA et coll. (61) se sont attachés à une étude de cinétique, ANTIPINA et ANDONINA (62) au mécanisme de la réaction, MAATMAN et PRATER (63) à la position des sites actifs.

La réaction :



impliquant la rupture d'une liaison C-C et une redistribution d'hydrogène peut rendre compte, toutes proportions gardées, de certaines réactions plus complexes se produisant dans le craquage d'un gas oil. Signalons cependant l'opinion restrictive de FRILETTE (64) qui constate d'importantes différences d'activité catalytique selon le test employé.

Nous avons choisi cette réaction car elle a l'avantage de ne fournir qu'un seul produit gazeux, aussi après condensation du cumène non transformé et du benzène produit, une simple mesure quantitative du volume de propène recueilli pendant l'unité de temps permet de connaître l'activité du catalyseur.

Le réacteur utilisé est du type différentiel inspiré de celui de PRATER et LAGO (65) auquel nous avons apporté quelques modifications.

Les essais sont effectués à 375° sur 100 mg de catalyseur disposés à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle en deux tas égaux sur deux plateaux de pyrex aussi voisins que possible l'un de l'autre. Le cumène est introduit liquide dans le réacteur le long d'une mèche d'amiante sur laquelle il se vaporise lorsque la température de celle-ci devient suffisante. Ce procédé nous donne entière satisfaction et assure une vaporisation extrêmement régulière du réactif. Compte-tenu du débit de cumène et de la faible masse de catalyseur, le taux de transformation est faible et toujours inférieur à 5 %. Le cumène non transformé et le benzène sont comme il a été dit plus haut condensés dans une enceinte dont la température est toutefois assez voisine du point d'ébullition du cumène afin que celui-ci ne dissolve pas le propène formé. Le benzène étant produit en très faible quantité, il reste en solution dans le cumène.

La fraction gazeuse est recueillie dans un flacon de Mariotte à pression constante et son volume est déterminé par déplacement d'un égal volume d'eau s'écoulant dans l'une des branches d'un manomètre. Une colonne de mercure se déplaçant dans l'autre branche le long d'un fil de platine lui fait équilibre et l'enregistrement des variations de résistance de ce fil permet, après étalonnage, l'enregistrement direct et continu de l'activité.

La comparaison du pouvoir craquant de nos différents catalyseurs est ainsi grandement facilitée et il nous est en particulier possible de suivre avec beaucoup de précision l'évolution de leur activité en fonction du temps (66).

CHAPITRE II.

PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES GELS MIXTES SILICE ALUMINE .

Nous rappellerons brièvement quelques propriétés caractéristiques des gels mixtes silice-alumine mises en évidence par nos prédécesseurs au laboratoire (24) (50) (51) (67).

Par analyse thermique différentielle (montée linéaire de température de $10^{\circ}/\text{min.}$) a été décelé un phénomène exothermique irréversible, à 550° - 580° dans le cas de catalyseurs industriels et à des températures comprises entre 500° et 600° dans le cas de gels mixtes préparés au laboratoire. Il a été également montré que l'ATD ne révèle pas la présence de la transformation exothermique lorsque le gel est sodé mais qu'elle apparaît seulement sur un solide acide.

Par des traitements thermiques préalables du solide, il est possible de déterminer la température de préchauffage à partir de laquelle la transformation exothermique n'est plus décelée par ATD. Des traitements de même durée qu'en atmosphère ambiante mais effectués en présence de vapeur d'eau abaissent ce seuil de température de 200° environ. L'ATD effectuée sous vide semblerait montrer que le vide masque la transformation.

Ces études ont été menées parallèlement à des thermogravimétries. L'enregistrement de la perte de poids de nos masses de contact en fonction de leur température de chauffage montre un ralentissement dans le départ de la vapeur d'eau vers 550° .

L'hypothèse d'une transformation structurale a été envisagée pour interpréter ces phénomènes. En fait, l'étude du solide aux rayons X ne permet de déceler des traces de cristobalite (24) qu'après un chauffage à 800° . Les études exposées plus loin effectuées sur ces catalyseurs nous permettront d'envisager une autre interprétation de ce phénomène exothermique.

La surface spécifique de nos gels présente un maximum entre 400° et 500°. Un prétraitement thermique du solide en présence de vapeur d'eau abaisse de 200° environ la température à laquelle se manifeste ce maximum, ce qui démontre le rôle joué par la vapeur d'eau dans la diminution de la surface spécifique.

Nous avons effectué sur les 6 catalyseurs dont nous disposions des mesures d'activité catalytique, d'acidité protonique et d'acidité de Lewis selon les processus décrits précédemment. Nous les avons également soumis à l'ATD.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau II. Toutes ces mesures ont été effectuées sans préchauffage des échantillons.

Tableau II.

Catalyseur % Al_2O_3 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	Activité catalytique $\text{cm}^3 \text{propène/min.}$ (T = 375°C)	Acidité Brönsted $\text{meq H}^+/\text{g}$	Acidité Lewis meq/g	pic exo- thermique A. T. D.	surface m^2/g
Ketjen 13 %	2	0,8	1,4	580°	500
Ketjen 25 %	1	0,2	1,5	600°	441
Grace 13 %	2	0,5	1,3	550°	467
Grace 25 %	1	0,2	0,8	430°-560°	384
Gel A 17 %	1,8	1,1	0,7	600°	180
Gel A sodé	0,4	0	0,5	pas de pic	180

Il est à remarquer dans les résultats ci-dessus que le catalyseur "Grace à 25 % d'alumine" a un comportement thermique sensiblement différent de celui des autres solides étudiés. Il présente à l'ATD un pic endothermique à 150° comparable à celui des autres catalyseurs, mais à leur différence il subit deux transformations irréversibles exothermiques successives à 420° et 560°.

Nous n'avons pas retrouvé ce phénomène sur le catalyseur Ketjen à 25 % d'alumine. Sans exclure l'éventualité de l'influence du pourcentage d'alumine sur l'évolution thermique du catalyseur Grace à 25 % d'alumine, nous émettons l'hypothèse que son comportement particulier est dû à son mode de préparation (imprégnation du gel de silice par un gel d'alumine).

L'étude comparative du gel A sodé et du même gel acide montre l'influence du sodium sur l'activité catalytique, l'acidité protonique et le comportement thermique du solide :

la courbe d'ATD du gel sodé ne présente pas de pic exothermique vers 500° - 600° alors qu'après échange par l'acide acétique, on observe ce pic sur le solide acide.

l'activité catalytique du gel sodé est faible, son acidité protonique nulle. Par contre, et il paraît intéressant de le souligner, l'acidité de Lewis a une valeur sensiblement identique pour les deux gels sodé et acide.

Un examen plus approfondi du Tableau II ne laisse pas apparaître de relation directe entre les propriétés des autres masses de contact. En effet, leur mode d'obtention différent conduit à des solides ayant des compositions chimiques, une texture et peut-être une structure non identiques. Dans ces conditions il apparaît nécessaire, pour obtenir des renseignements intéressants, d'étudier un seul solide en faisant varier l'un des paramètres qui définit ses propriétés et d'en suivre l'influence sur son comportement ultérieur.

Pour cela nous avons repris les traitements thermiques de ces catalyseurs en les conduisant jusqu'à équilibre pondéral.

Les catalyseurs industriels étant chauffés lors de leur préparation à des températures voisines de 400° , il faut s'attendre à ce qu'ils fournissent dans le domaine précédant cette température, des résultats différents des gels préparés au laboratoire.

Des analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur le catalyseur Ketjen 13 % après traitements thermiques pendant 40 heures à des températures comprises entre 380° et 480° . La transformation exothermique déjà signalée est décelée tant que le solide n'a pas été préalablement chauffé au-delà de 450° . Il semble donc que cette réaction exothermique ne puisse se produire à basse température (entre 350° et 450°) qu'avec une vitesse très faible et qu'elle n'est totale qu'à 450° . Une montée rapide de température ($10^{\circ}/\text{min}$ à l'ATD) ne décèle le phénomène que lorsque sa vitesse est appréciable, c'est-à-dire vers 580° .

Les variations d'activité catalytique, d'acidité protonique et de Lewis de nos différents gels ont été étudiées en fonction de leurs traitements thermiques.

Les résultats obtenus pour le catalyseur Ketjen 13 % sont consignés figures 2 et 3.

Nous voyons qu'une baisse rapide d'activité catalytique se manifeste entre 550° et 700° . Dans cette même zone de température, on note un maximum d'acidité protonique. L'acidité de Lewis, après avoir légèrement augmenté depuis la température ambiante, diminue assez rapidement dès avant 400° jusqu'à un minimum vers 500° , puis croît à nouveau jusqu'à un maximum assez étalé entre 600° et 700° . La somme des deux acidités semble ainsi conserver une valeur sensiblement constante dans le domaine de température précédant le frittage.

Nous avons obtenu des résultats exactement comparables aux précédents avec le catalyseur industriel Grace à 13 % d'alumine. On note la même évolution de l'activité catalytique et des deux acidités en fonction de la température du prétraitement.

L'apparition de sites fortement acides lors du chauffage des catalyseurs industriels est mise en évidence dans la figure 4. Cette courbe obtenue avec les catalyseurs Ketjen, et Grace à 13 % d'alumine montre en effet qu'entre 500° et 700° se produit une modification importante du spectre des forces acides dans le domaine où le nombre de sites protoniques varie rapidement.

Remarquons que les solides non chauffés ne sont pas acides au rouge Congo en solution aqueuse ($pK = 5$) mais qu'une acidité apparaît lorsqu'on opère en milieu benzénique anhydre avec le jaune de beurre comme indicateur ($pK : 3, 3$).

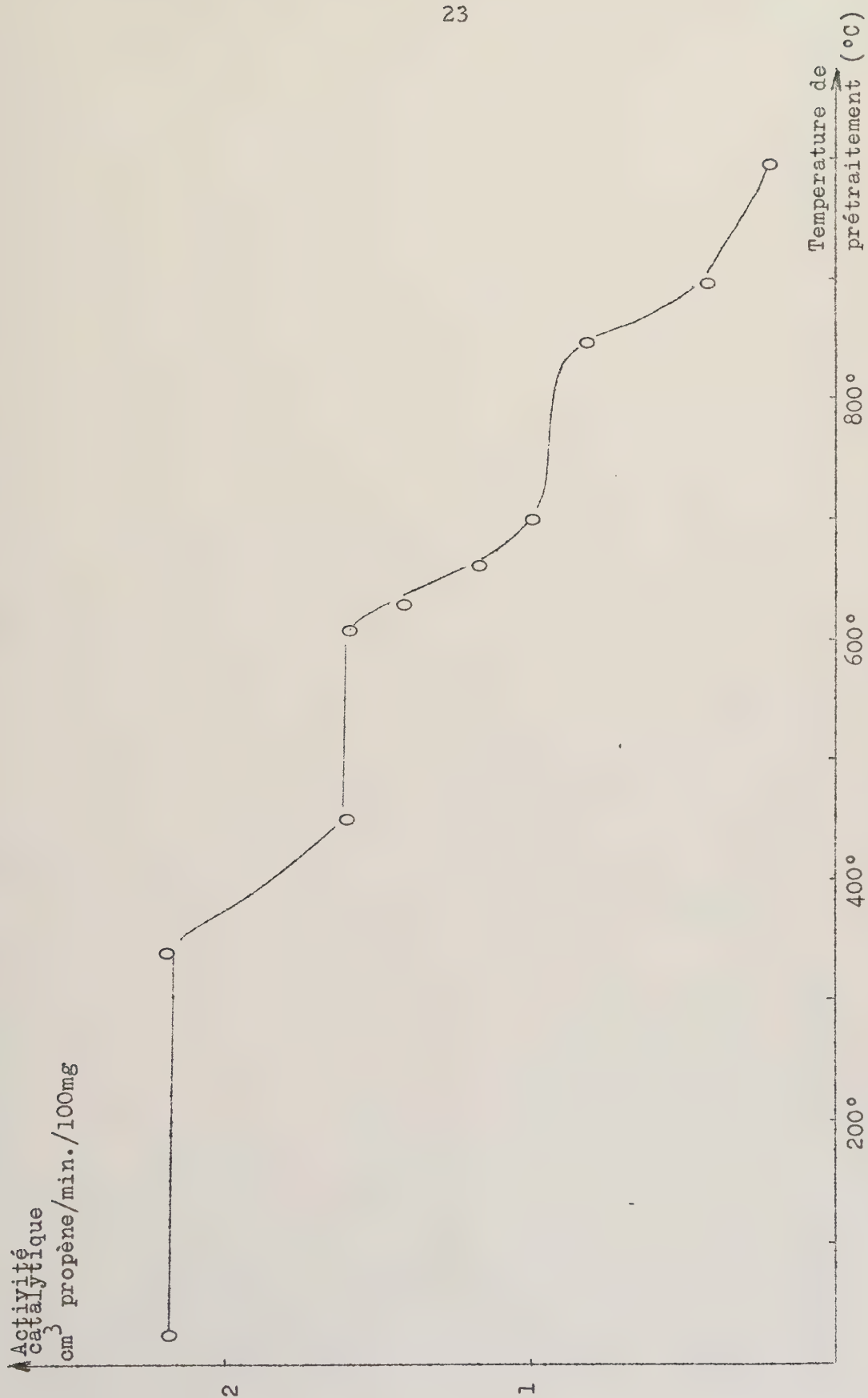
WALLING (15) a déjà signalé cette diminution de la valeur du pK de l'acide solide en présence d'eau.

Dans le cas du gel A, préparé sous forme acide au laboratoire, l'allure de la courbe de variation de l'acidité protonique en fonction de la température de prétraitement est nettement modifiée (figure 5). La décroissance régulière de l'acidité protonique pour des températures de préchauffage assez faibles tend vers un palier pour des températures de 500°-600°. Au-delà, on note le même processus de diminution de l'acidité protonique que sur les gels industriels.

Nous avons déjà signalé le comportement original du catalyseur Grace-25 % au cours de l'ATD. Il nous a paru intéressant de suivre sur ce solide les deux formes d'acidité en fonction de prétraitements thermiques. La figure 6 rassemble les résultats de cette étude.

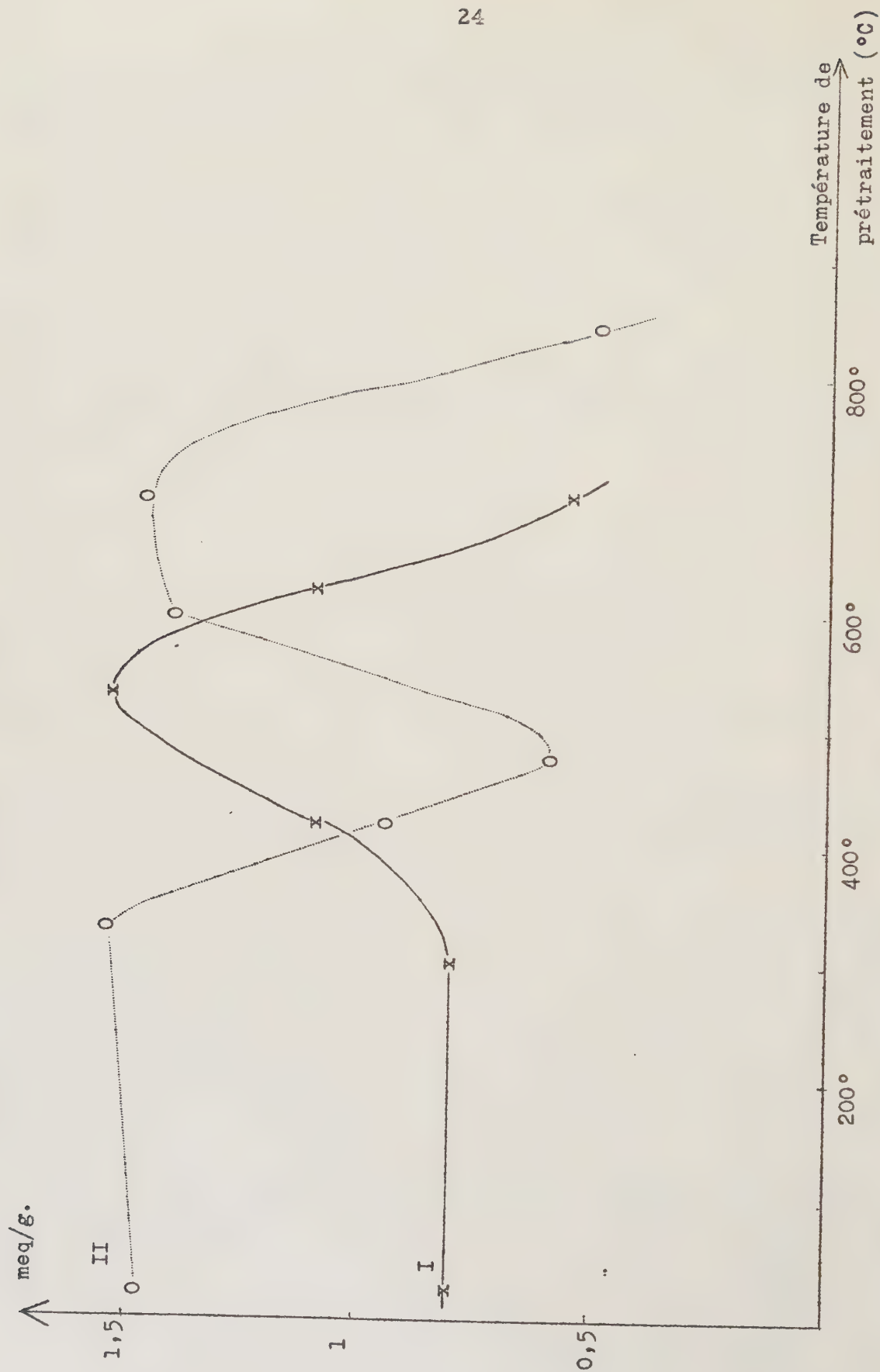
L'évolution de ces deux propriétés diffère de celle observée avec les autres masses de contact étudiées jusqu'ici. Dans le domaine de température 400°-600° où se produisent les deux phénomènes exothermiques, l'amplitude des variations des deux acidités est 3 à 4 fois plus faible que pour les autres catalyseurs industriels. La précision des méthodes de mesure permet cependant de conclure à une variation plus accidentée puisqu'on note la présence de deux maxima pour chacun des deux types d'acidité, alors que pour les solides précédemment décrits, nous n'avions affaire qu'à un seul extremum dans cette zone de température.

On peut donc envisager une relation entre les accidents des courbes des acidités, l'évolution de l'activité catalytique et les phénomènes exothermiques décelés par ATD.



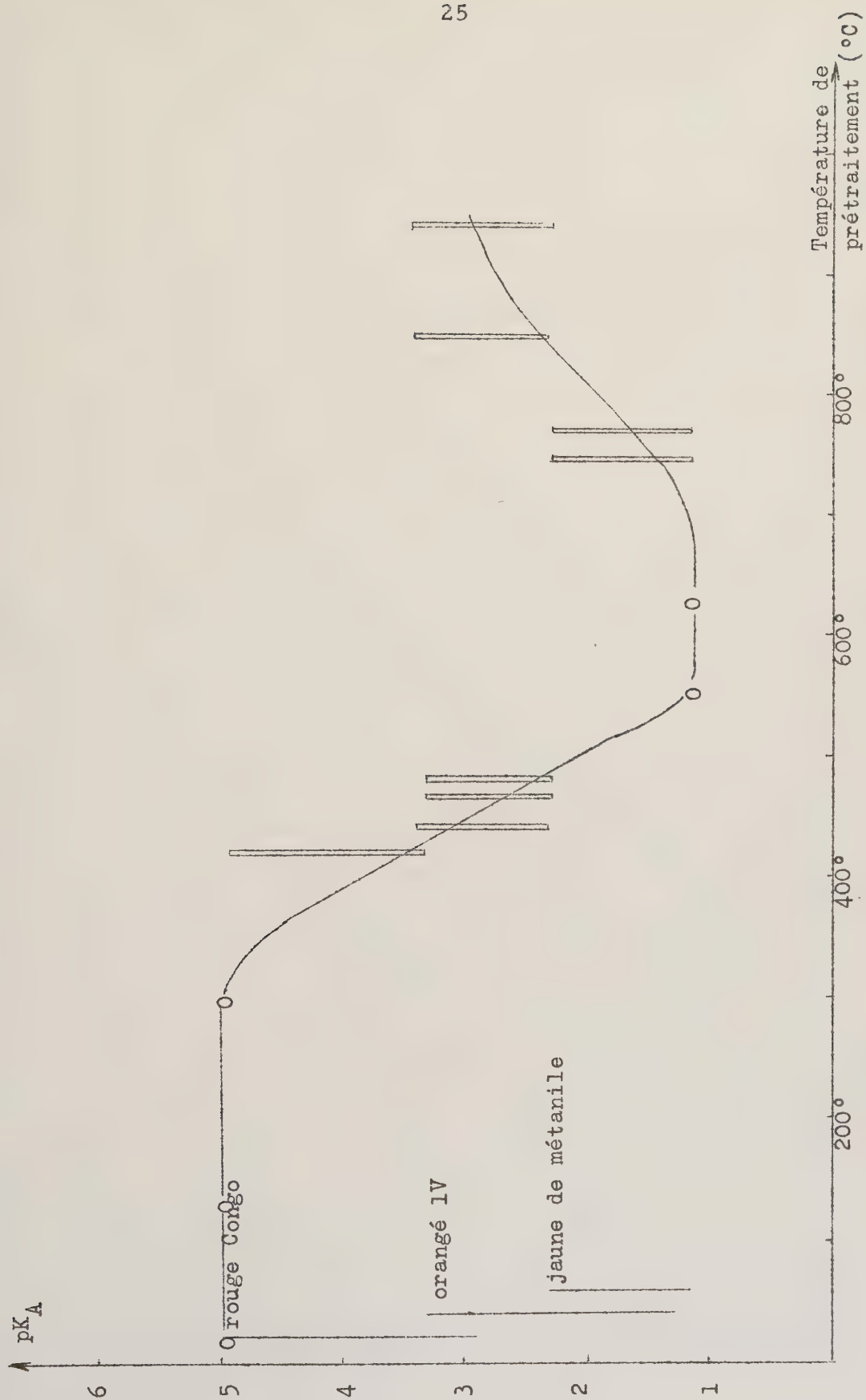
Activité catalytique vis-à-vis du craquage du cumène du Ketjen-13%

Figure 2



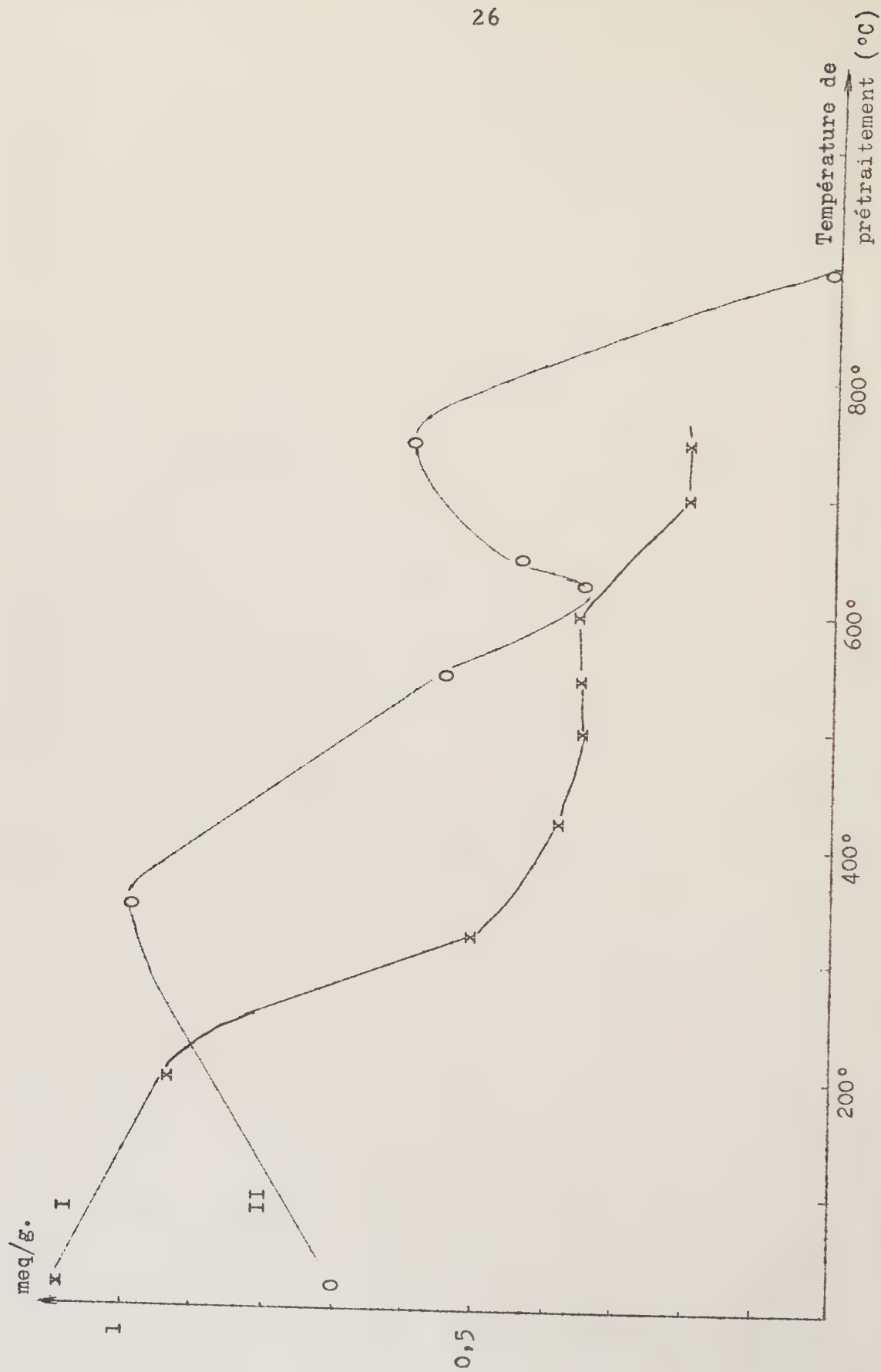
Acidité de Brønsted (courbe I en $\text{meq}^{\text{H}^+}/\text{g}$) et acidité de Lewis (courbe II en meq/g) du Ketjen-13%

Figure 3



Force acide du Ketjen-13% et du Grace 13%

Figure 4



Acidité de Brønsted (courbe I en méq H^+ /g) et acidité de Lewis (courbe II en méq/g) du gel A

Figure 5

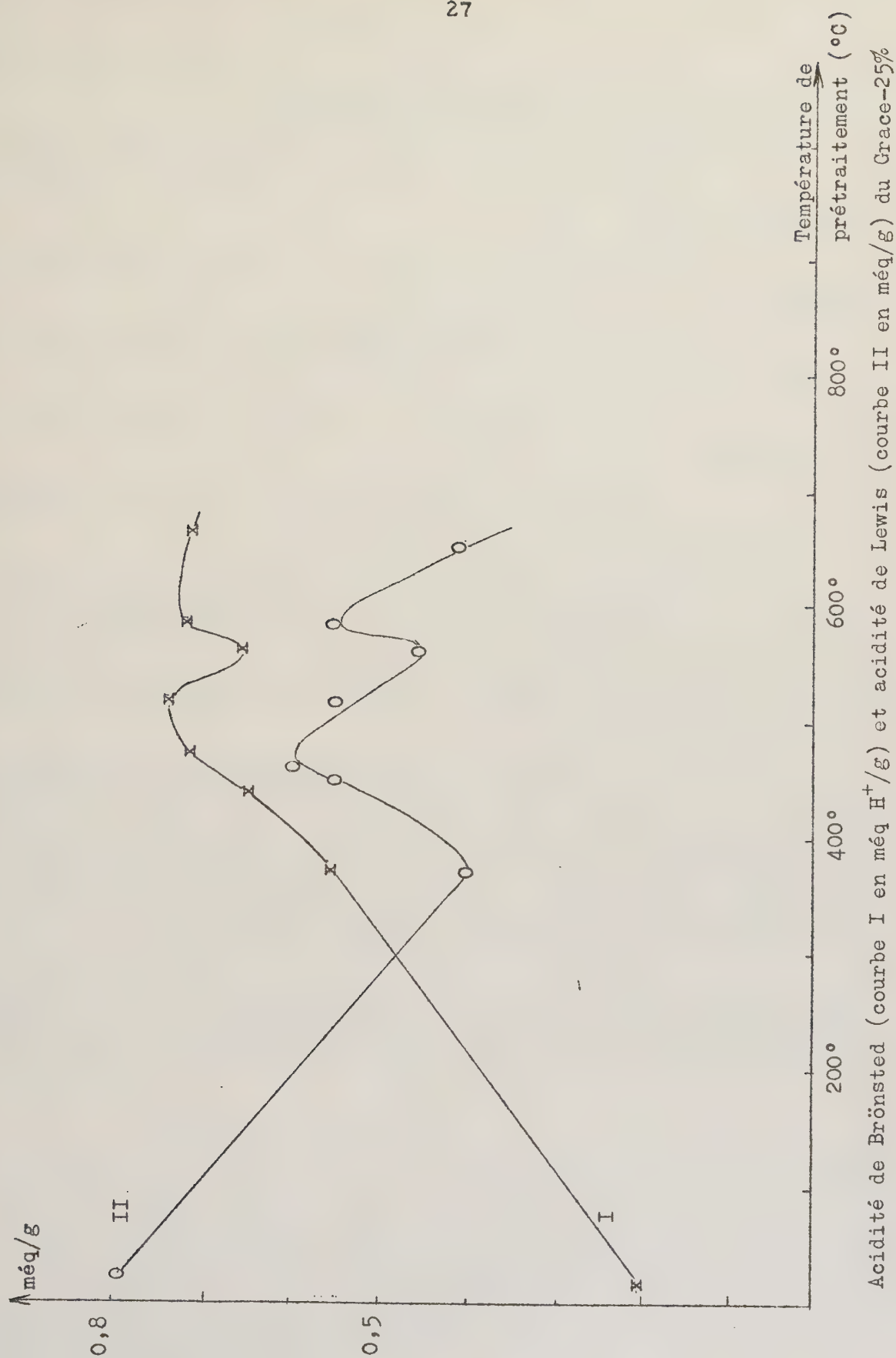


Figure 6

Les catalyseurs ne présentant qu'un seul pic exothermique à l'ATD voient dans ce domaine de température :

- a) leur acidité protonique présenter un maximum absolu ou relatif,
- b) leur acidité de Lewis décroître jusqu'à un minimum puis augmenter à nouveau,
- c) leur spectre d'acidité faire apparaître des sites fortement acides,
- d) l'activité catalytique rester sensiblement constante puis baisser de façon appréciable à mesure que la température de prétraitement augmente.

Rappelons également que la thermogravimétrie décèle vers 550° sur ces mêmes solides un ralentissement du départ d'eau.

L'ATD met en évidence deux phénomènes exothermiques sur le catalyseur Grace-25 %. Ses acidités protonique et structurale présentent également deux maxima au cours du chauffage.

Ces faits permettent de penser que le phénomène révélé par l'ATD est la manifestation thermique d'une réaction qui intéresse l'acidité du solide quelle que soit la forme sous laquelle on la conçoit. Pour autant que l'acidité et l'activité catalytique du gel mixte soient directement liées, on comprend que le pouvoir craquant du catalyseur soit perturbé dans cette zone de température.

Afin d'aborder le problème des propriétés superficielles de nos solides sous un jour nouveau, il nous a paru intéressant de fixer notre attention sur la transformation exothermique subie par ces masses de contact. Les moyens d'approche de cette réaction sont peu nombreux. Nous avons déjà signalé que la diffraction X ne fournit pas d'informations quant à un préarrangement de la masse amorphe, et l'irréversibilité de l'évolution thermique des catalyseurs limite les possibilités d'étude du phénomène.

Il est plus intéressant d'inhiber la réaction par un procédé chimique, tel que la fixation d'un ion alcalin par les centres acides superficiels du solide. Nous avons combiné l'action de la température et de l'empoisonnement par le cation sodium pour obtenir les résultats exposés au chapitre suivant.

CHAPITRE III.

EMPOISONNEMENT DES CATALYSEURS.

La fixation d'un ion alcalin ou alcalino-terreux sur un gel mixte silice alumine a pour résultat de faire baisser son activité catalytique et son acidité protonique.

DANFORTH (68) observe une diminution considérable du craquage du cétane quand augmente la quantité de cations fixée. ANTIPINA et SINICYNNA (69) attaquent leur catalyseur par des bases et en suivent l'effet sur son pouvoir déshydratant. TOPCHIEVA et coll. (70) relient la quantité de cations fixée à l'activité catalytique et à l'acidité de leurs masses de contact. Par adsorption d'oléfines, MAC IVER et coll. (71) suivent les conséquences de l'empoisonnement de l'acidité protonique en accord avec JURINAK et VOLMAN (72). Des effets comparables sont signalés par MANTIN (73) sur la montmorillonite activée et FRILETTE (64) sur des zéolithes cristallisées empoisonnées par Ca^{++} ou Na^+ . Ce dernier auteur note des différences selon le test catalytique employé et le cation fixé sur le solide. PANTCHENKOV (74), par une étude au spectromètre de masse des catalyseurs aluminosilicatés, observe que le courant ionique du cation saturant Li^+ est maximum pour une teneur de 30 % en alumine de la masse de contact. De plus ce courant ionique est le plus important lorsque le solide a été pré-traité à 600°.

DANFORTH (47) échange les gels mixtes avec des solutions de chlorure de potassium. Il constate qu'une partie de l'aluminium superficiel du catalyseur passe en solution. Dans le cas de mise en suspension dans des solutions d'acétate, il y a simplement échange du proton sans mise en solution de l'aluminium. PANTCHENKOV et coll. (49) pensent que dans de telles réactions, l'aluminium s'échange plus facilement que le proton, le cation alcalin pouvant être le sodium ou le lithium. WEILL (24) signale enfin que le sodium inhibe la transformation exothermique irréversible décelée sur les gels mixtes silice-alumine.

Tous ces résultats expérimentaux nous amènent à penser que les cations alcalins ou alcalino-terreux se fixent sur des sites catalytiquement actifs et sur des sites acides, ce qui n'exclut pas la possibilité que les deux types de centres soient confondus.

Nous avons exposé dans l'introduction les hypothèses formulées sur les différentes formes de l'acidité des gels mixtes.

L'ion positif H^+ est susceptible de s'échanger avec un ion alcalin ou alcalino-terreux selon le schéma :



Les équations qui régissent un équilibre dans lequel Z^-H^+ est solide et Na^+ en solution sont empiriques. Le déplacement de cet équilibre dépendra de la nature de l'anion accompagnant le cation et du pH du milieu réactionnel. La force de la liaison Z^-X^+ dépendra de la valence du cation, de son poids atomique, du rayon de l'ion hydraté. Avec un échangeur dense, rigide comme un gel mixte silice-alumine, on explique ainsi des différences de pouvoir d'échange selon le cation considéré (32) (68).

Il peut y avoir remplacement d'un atome d'hydrogène par un cation sans que l'hydrogène soit essentiellement protonique. Il existe dans les gels mixtes silice-alumine comme dans les gels de silice et dans ceux d'alumine des groupements hydroxydes liés au silicium et à l'aluminium. Les groupements hydroxydes liés au silicium ont un caractère acide plus marqué que ceux liés à l'aluminium. Un ion alcalin ou alcalinoterreux pourra prendre la place de l'hydrogène du groupe OH et on aura une réaction du type :



En l'absence de base de Lewis, l'acidité structurale des catalyseurs silice alumine ne doit pas être modifiée par l'introduction de cation alcalin ou alcalino-terreux dans le solide.

Nous avons entrepris diverses études d'acidité et d'activité de gels mixtes silice-alumine en fonction de la teneur en sodium des solides et selon des prétraitements thermiques bien définis, études qui constituent les trois parties de ce chapitre.

PREMIERE PARTIE.

GEL MIXTE SILICE-ALUMINE SODE PUIS TRAITE A DIFFERENTES TEMPERATURES.

Nous avons exposé au chapitre précédent les résultats obtenus sur un gel mixte préparé au laboratoire sous forme sodée, en ce qui concerne son comportement thermique et ses propriétés acides et catalytiques. Nous avons repris et complété une telle étude sur des catalyseurs industriels.

Il est connu que l'acidité des gels mixtes silice-alumine présente toute une gamme de forces de centres acides (18) (28). Nous avons pensé pouvoir empoisonner les centres acides de force décroissante en utilisant des solutions de sels de sodium dont les acides ont des pK croissants. Pour cela, nous avons fixé du sodium sur les catalyseurs Ketjen-13 % et Grace-25 % en les agitant avec des solutions de chlorure, acétate, carbonate et phosphate trisodique, contenant 1 ion Na^+ par litre, selon un processus décrit au Chapitre II.

Ayant utilisé des solutions d'égale concentration en sodium, les réactions d'échange se différencieront les unes des autres par le déplacement de l'équilibre thermodynamique régi par la force des acides en présence.

Les mesures habituelles des deux formes d'acidité accessibles directement : Brønsted et Lewis, l'activité catalytique (craquage du cumène) et l'analyse thermique différentielle ont été réalisées sur les différents catalyseurs sodés obtenus. Nous envisagerons successivement les variations de ces diverses propriétés en relation avec la teneur en sodium du gel. La quantité d'alcalin fixé est déterminée par dosage chimique dans les solutions d'échange acétique du gel sodé.

Le Tableau III résume les propriétés acides et catalytiques des catalyseurs en fonction des quantités de sodium fixées.

La figure 7 complète ce tableau en donnant les spectres des forces acides des catalyseurs sodés en fonction de la température de leur chauffage préalable.

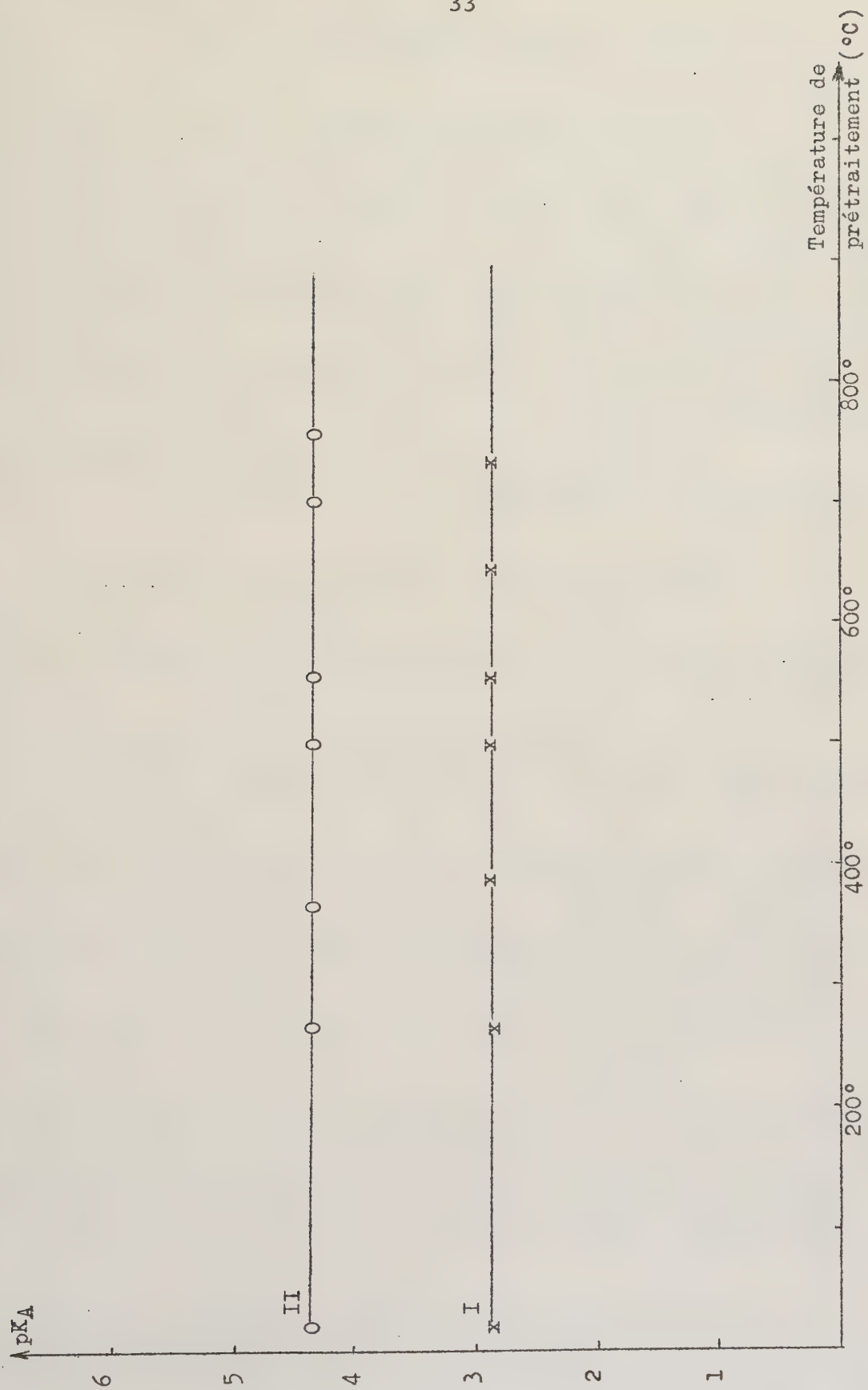
Alors que dans le solide acide apparaissent des sites acides forts lors d'un chauffage entre 550° et 700°, le maximum de force acide du catalyseur sodé par une solution d'acétate de sodium reste constant quelle que soit la température de son prétraitement. Sa valeur est identique à celle du solide acide non chauffé. (pK : 3,3 en solution benzénique).

Le même solide de départ traité par une solution de carbonate de sodium a une force acide dont le pK 4,4 reste constant au cours de son chauffage.

Ces deux exemples tendent à montrer que le sodium inhibe la formation de sites acides forts lors du chauffage du gel mixte.

Tableau III.

Catalyseur % $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$	Acidité Brönsted meq H^+ /g	Na échangeable meq Na^+ /g	Acidité Lewis meq/g	Activité catalyti- que cm^3 propène/mn. (T = 375°C)	pic exo- thermique A. T. D.
Ketjen-13 % acide	0,8		1,4	2	580°
Ketjen-13 % sodé par ClNa	0,77	0,18		1,3	550°
Ketjen-13 % sodé par CH_3COONa	0,5	0,55	1,3	0,2	pas de pi
Ketjen-13 % sodé par CO_3Na_2	0	1,7	1,1	0,1	pas de pi
Ketjen-13 % sodé par PO_4Na_3	0	2	1,2	0,08	pas de pi
Grace-25 % acide	0,5		0,8	2,1	430°-560°
Grace-25 % sodé par CH_3COONa	0,18	0,43		0,6	un seul pic à 457°
Grace-25 % sodé par CO_3Na_2	0	1,62		0	pas de pi



Force acide du Ketjen-13% contenant 0,55 méq Na^+/g (courbe I) et 1,7 méq Na^+/g (courbe II)

Figure 7

Analyse thermique différentielle

Il est intéressant de remarquer que pour le catalyseur Ketjen, le pic exothermique décelé par ATD entre 500° et 600° n'apparaît plus lorsque le catalyseur a été traité par des solutions d'acétate, de carbonate ou de phosphate de sodium, alors qu'il se manifeste toujours lorsque l'échange est fait à partir de solutions de chlorure de sodium. Le catalyseur Grace à 25 % d'alumine, déjà signalé comme présentant à 430° et 560° deux pics exothermiques successifs à l'analyse thermique différentielle subit une évolution remarquable au fur et à mesure qu'il se fixe plus de sodium. Traité par une solution d'acétate de sodium, il retient 0,43 meq Na^+ /g et seul le pic exothermique à 560° a disparu. Lorsqu'il a fixé 1,62 meq Na^+ /g par une agitation avec une solution de carbonate de sodium, les deux pics exothermiques disparaissent.

La relation entre l'acidité des gels mixtes silice-alumine et les transformations exothermiques subies dans l'intervalle 400°-600° est ainsi précisée par ces derniers résultats.

Relation entre le sodium fixé et l'acidité protonique

La courbe II de la figure 8 représente les variations de l'acidité protonique mesurée sur le catalyseur Ketjen-13 % en fonction de la quantité de sodium fixée.

On constate une diminution de l'acidité protonique au fur et à mesure que croît la quantité de sodium retenue par le gel mixte, ce qui découle logiquement de l'équation réactionnelle de l'équilibre d'échange.

Cependant on doit noter la non concordance quantitative des deux variations. Alors que l'acidité de Brönsted décroît de 0,8 meq H^+ /g. jusqu'à une valeur nulle, la quantité de sodium que le solide peut accepter croît jusqu'à 2 meq Na^+ /g. Ce fait est à rapprocher des résultats fournis par le gel mixte silice-alumine préparé au laboratoire sous forme sodée. Par échange acétique, il libère 2 meq Na^+ /g alors qu'il se crée 1,1 meq H^+ /g d'acidité protonique sur le solide. On doit alors admettre que le sodium est susceptible de se fixer sur d'autres centres acides du solide, ainsi que nous l'avions déjà envisagé.

L'évolution de l'acidité protonique en fonction de prétraitements thermiques du catalyseur Ketjen à 13 % d'alumine est décrite par la courbe I de la figure 9 où la courbe II est relative au même catalyseur sodé par une solution d'acétate de sodium. On remarque sur cette seconde courbe que l'amplitude de variation de l'acidité est très réduite et le léger maximum qu'elle présente apparaît vers de plus basses températures que pour le solide acide.

Nous avons relié le maximum d'acidité protonique du gel acide à la transformation exothermique irréversible à 580°. Le gel sodé à l'acétate de sodium ne présentant plus cette transformation, il apparaît logique de ne plus retrouver le maximum d'acidité de Brönsted.

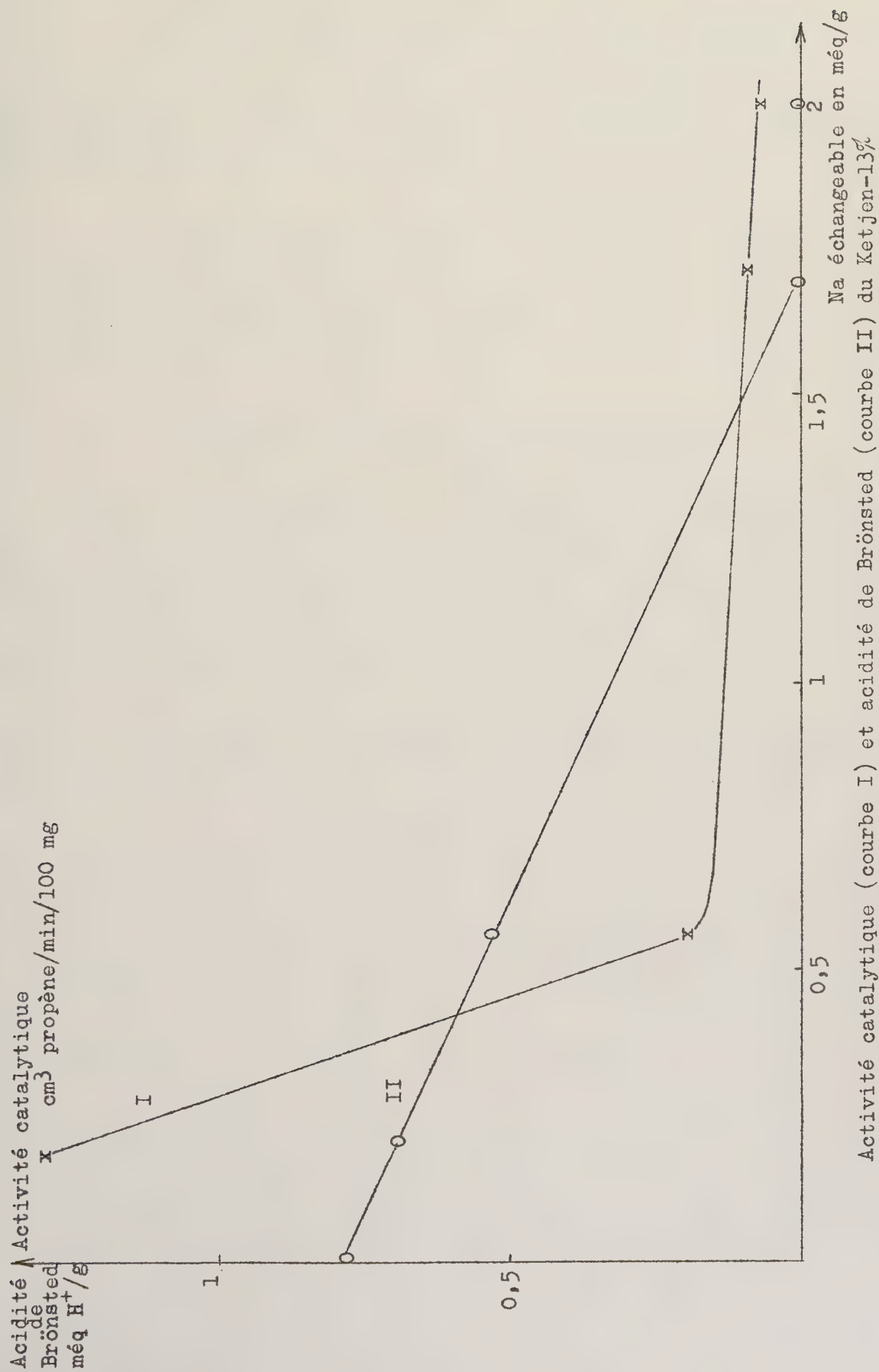
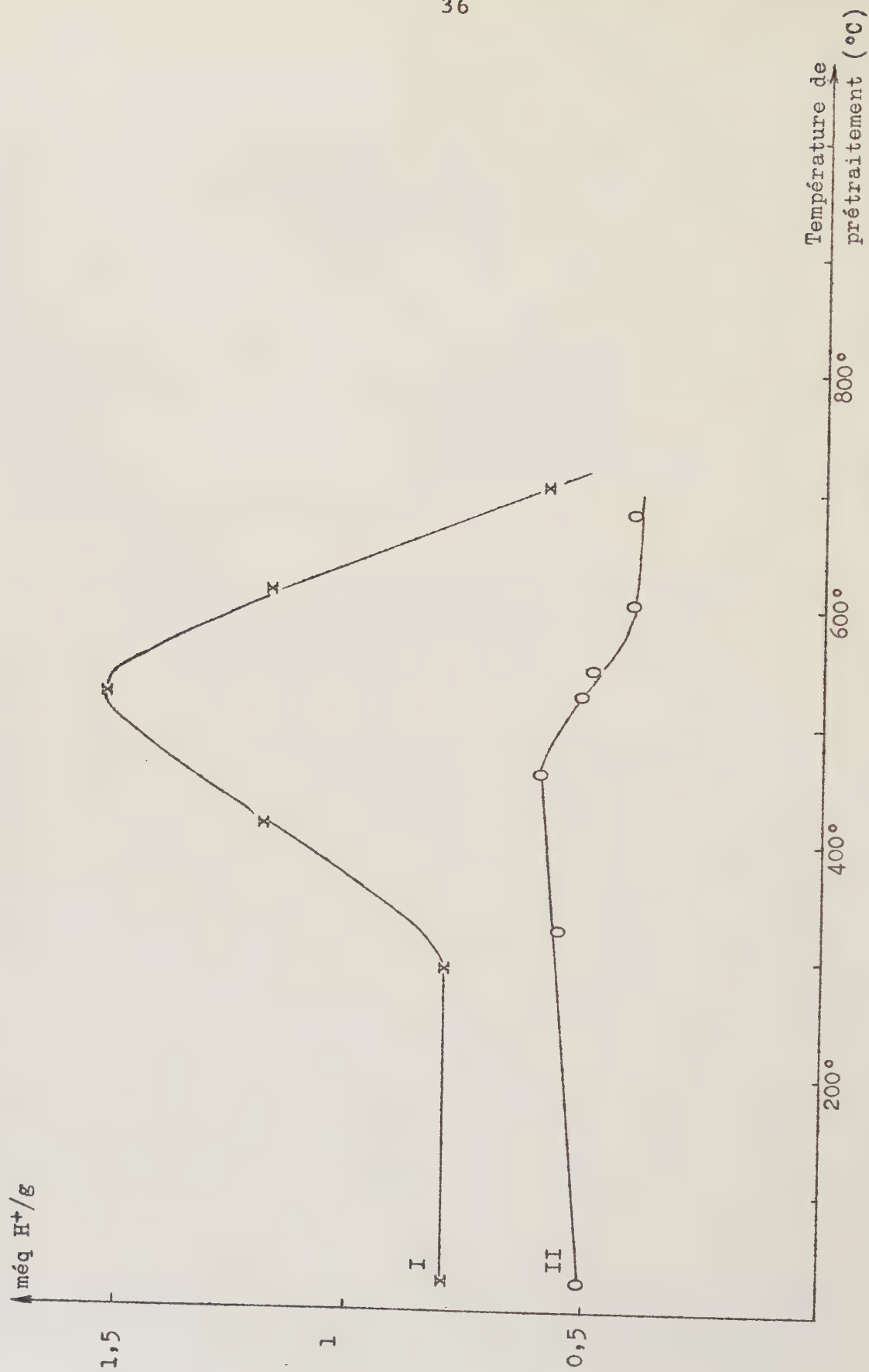


Figure 8



Acidité de Brönsted du Ketjen-13% acide (courbe I) et contenant 0,55 méq Na⁺/g (courbe II)

Relation entre le sodium fixé et l'acidité de Lewis

Nous avons porté dans la figure 10 l'acidité de Lewis de nos gels en fonction de la quantité de sodium qu'ils contiennent. Il n'apparaît pas que le sodium joue un rôle d'écran, puisque l'acidité de Lewis des solides conserve sensiblement la même valeur quelle que soit la teneur en ion alcalin.

Cette même acidité de Lewis a été mesurée sur le catalyseur Ketjen à 13 % d'alumine contenant 0,55 meq Na^+ /g après traitement du solide à différentes températures. Il ressort de toute une série de mesures que la présence du sodium fait disparaître le minimum d'acidité de Lewis décelé sur le gel acide vers 450° . Par contre, le maximum de cette acidité vers 700° est conservé.

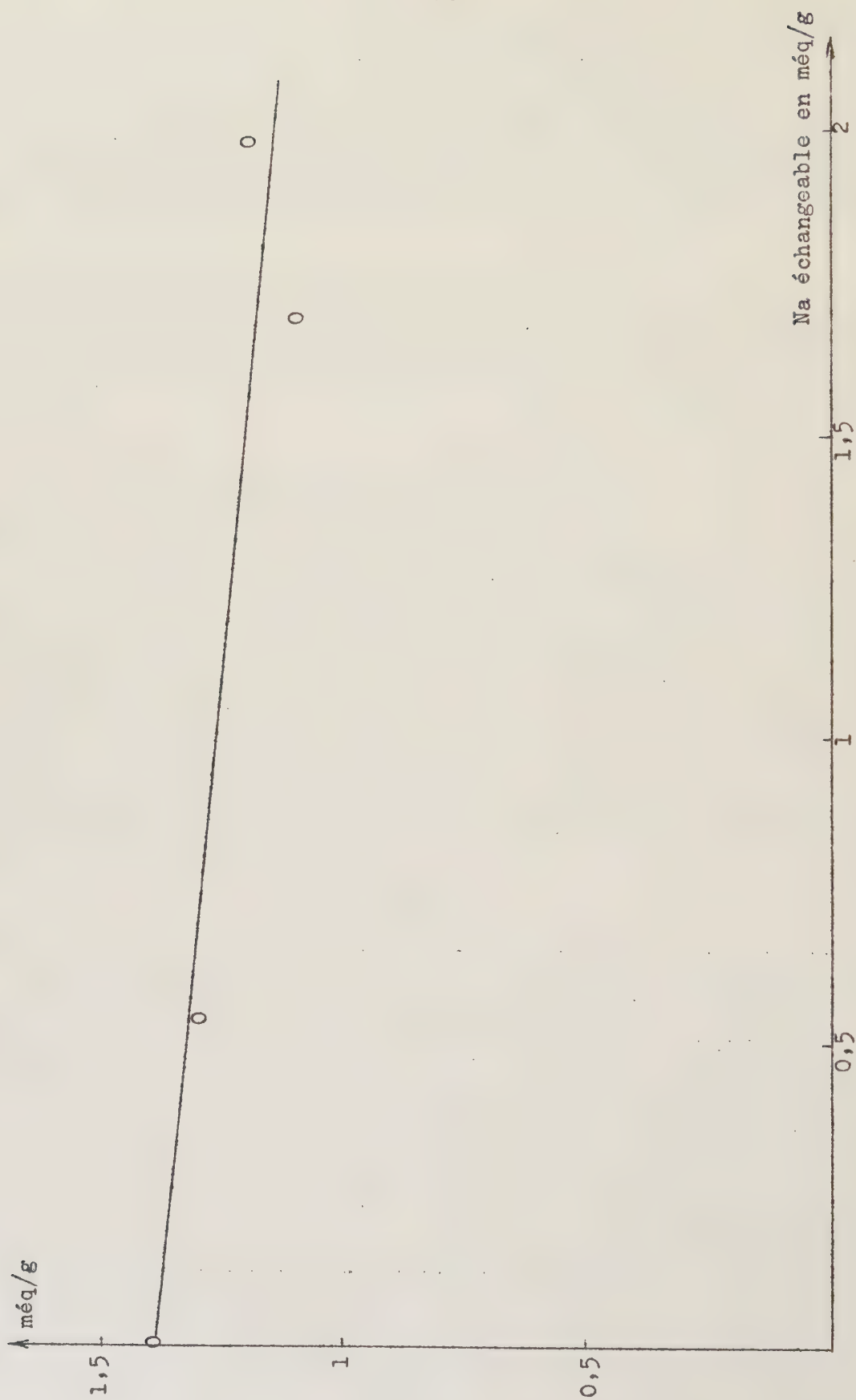
Activité dégradante des catalyseurs sodés.

Dans la figure 8 sont portées : d'une part, l'activité craquante, d'autre part l'acidité de Brønsted du catalyseur Ketjen sodé par les différents sels de sodium. On voit que l'activité diminue beaucoup plus vite que ne le fait l'acidité protonique au fur et à mesure que croît la quantité de cation fixée. Ce dernier ne se fixant pas exclusivement sur les sites protoniques du solide, l'examen de la figure 8 montre que les autres sites avec lesquels il réagit, participent à l'activité catalytique puisque leur empoisonnement par le cation fait très nettement baisser l'activité craquante de la masse de contact.

Le tableau IV met également en évidence le fait que l'activité craquante d'un gel mixte silice-alumine dans la réaction étudiée (craquage du cumène) ne dépend pas que de ses acidités protonique et de Lewis.

Tableau IV

Catalyseur % Al_2O_3 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$	Acidité Brønsted meq H^+ /g	Na échangeable meq Na^+ /g	Acidité Lewis meq/g	Activité catalytique cm^3 propène/mn ($T = 375^\circ\text{C}$)	Surface m^2/g
Ketjen-13 % acide chauffé à 700°	0,55	0	1,38	1	460
Ketjen-13 % sodé par CH_3COONa	0,55	0,55	1,30	0,2	426



Acidité de Lewis du Ketjen-13% en fonction de la quantité de sodium fixée

Figure 10

Ces deux masses de contact d'activités non comparables se distinguent par la nature différente de l'eau qu'elles contiennent, c'est-à-dire probablement par leurs groupements hydroxydes dont certains sont acides.

Cette forme d'acidité que nous avons envisagée est difficile à mesurer directement. En effet, il n'existe guère de méthodes qui permettent de différencier de manière exacte et certaine les groupes hydroxydes et l'eau existant sous forme moléculaire dans les gels mixtes silice-alumine. Le solide sodé possède peut-être moins d'ions hydroxydes, mais l'ion sodium étant hydraté, la perte en eau totale ne fournit aucune indication sur les pourcentages respectifs des deux formes d'eau.

DANFORTH (47) et PANTCHENKOV (49) signalent une mise en solution d'aluminium lors d'un traitement par une solution de sel alcalin. Dans les solutions de chlorure de sodium et de carbonate de sodium ayant servi à l'échange cationique, nous n'avons dosé respectivement que 0,02 meq Al/g et 0,03 meq Al/g. Il ne semble donc pas que ce facteur puisse perturber les propriétés superficielles de nos masses de contact.

Le catalyseur préparé au laboratoire sous forme sodée n'ayant pas d'acidité protonique, il n'a pas été possible de le soumettre à une étude parallèle à celle du catalyseur Ketjen. Cependant les résultats qu'il a fournis restent dans la ligne générale de ceux obtenus avec le catalyseur industriel étudié. Il semble donc que le seul élément responsable des modifications observées soit l'ion sodium.

DEUXIEME PARTIE.

GEL MIXTE SILICE-ALUMINE SODE APRES CHAUFFAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES JUSQU'A EQUILIBRE PONDERAL.

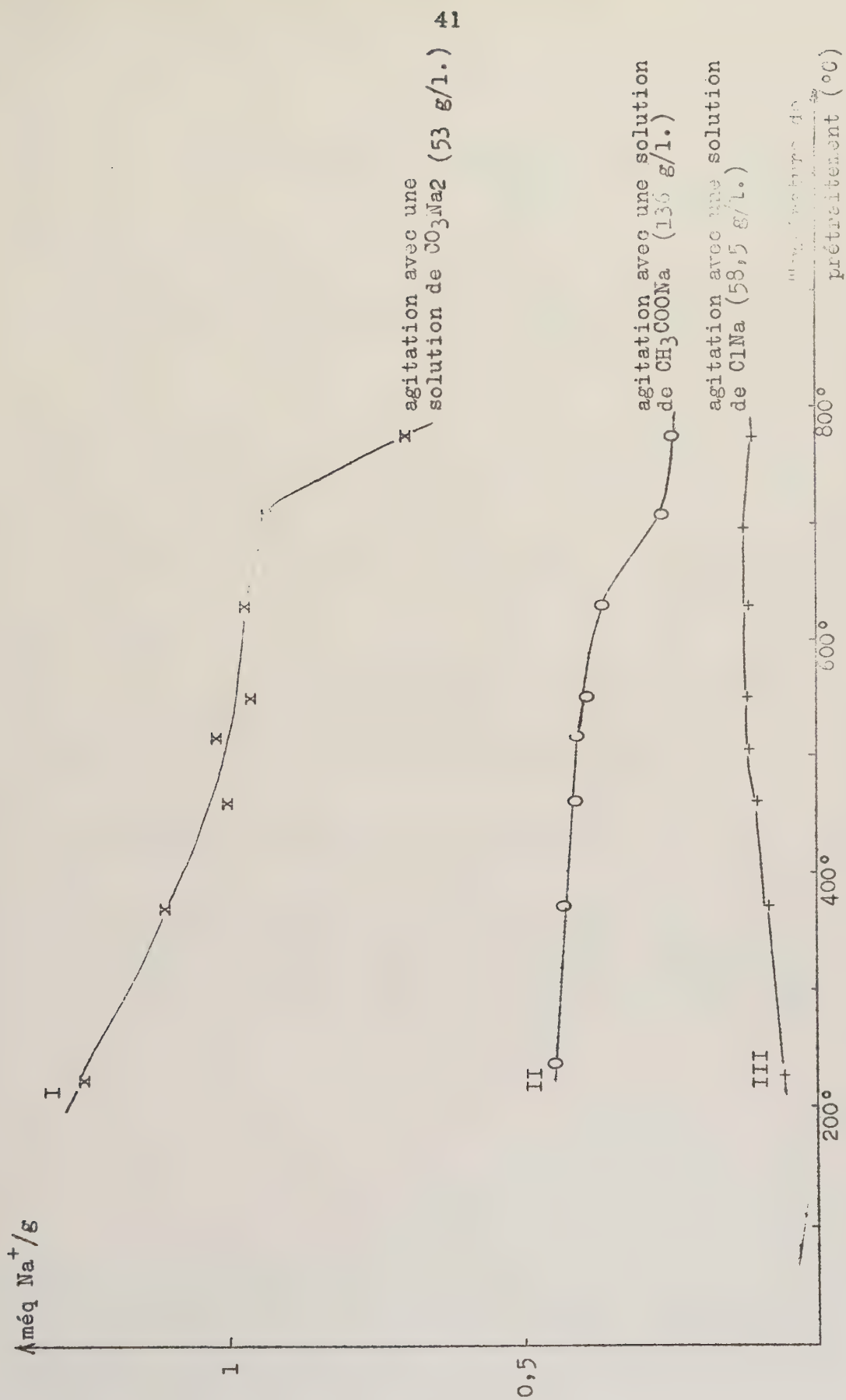
Le chauffage d'un gel mixte silice-alumine entraînant des modifications importantes de la nature et de la force de son acidité, il nous a paru intéressant de suivre les variations de sa capacité d'échange au cours de l'évolution thermique.

Lors de l'échange par une solution de sel alcalin, les hydrogènes protoniques et hydroxydiques du solide participent à la réaction quel que soit l'anion de la solution. Nous connaissons pour le catalyseur Ketjen à 13 % d'alumine les variations de ces deux types de centres acides en fonction des prétraitements thermiques : la courbe I fig. 3 est relative à l'acidité protonique, UYTTERHOEVEN (37) donne dans sa thèse l'évolution correspondante de la teneur en hydroxydes du même solide. Il y a diminution du nombre d'hydroxydes superficiels à mesure que la température de préchauffage augmente.

A la lumière de ces résultats, il paraît facile d'interpréter la courbe I de la figure 11. Celle-ci donne la quantité de sodium fixée par le catalyseur à partir d'une solution de carbonate de sodium, en fonction des mêmes traitements. La teneur en sodium du solide a été dosée selon la méthode par activation déjà décrite. Le pH du milieu réactionnel (9,65) favorise une réaction d'échange plus complète et il y a fixation d'une quantité optimum d'ion sodium sur les sites acides. Les deux types de centres ci-dessus vont donc réagir et la quantité globale d'ions alcalins retenue par le solide doit varier avec la température, selon une courbe qui dépend des évolutions de ces deux acidités.

Aux basses températures, le nombre d'OH diminue plus vite que n'augmente l'acidité protonique, ce qui se traduit par une courbe décroissante. Le maximum d'acidité protonique fait apparaître un palier entre 400° et 600° suivi d'une nouvelle décroissance quand la température s'élève au-delà de 600°.

L'allure générale de cette courbe est assez comparable à celle (fig. 2) représentant l'activité craquante (craquage du cumène) du même catalyseur



Quantité de sodium fixée par le Ketjen-13^g après préchauffage

Figure 11

DEUXIEME PARTIE.

GEL MIXTE SILICE-ALUMINE SODE APRES CHAUFFAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES JUSQU'A EQUILIBRE PONDERAL.

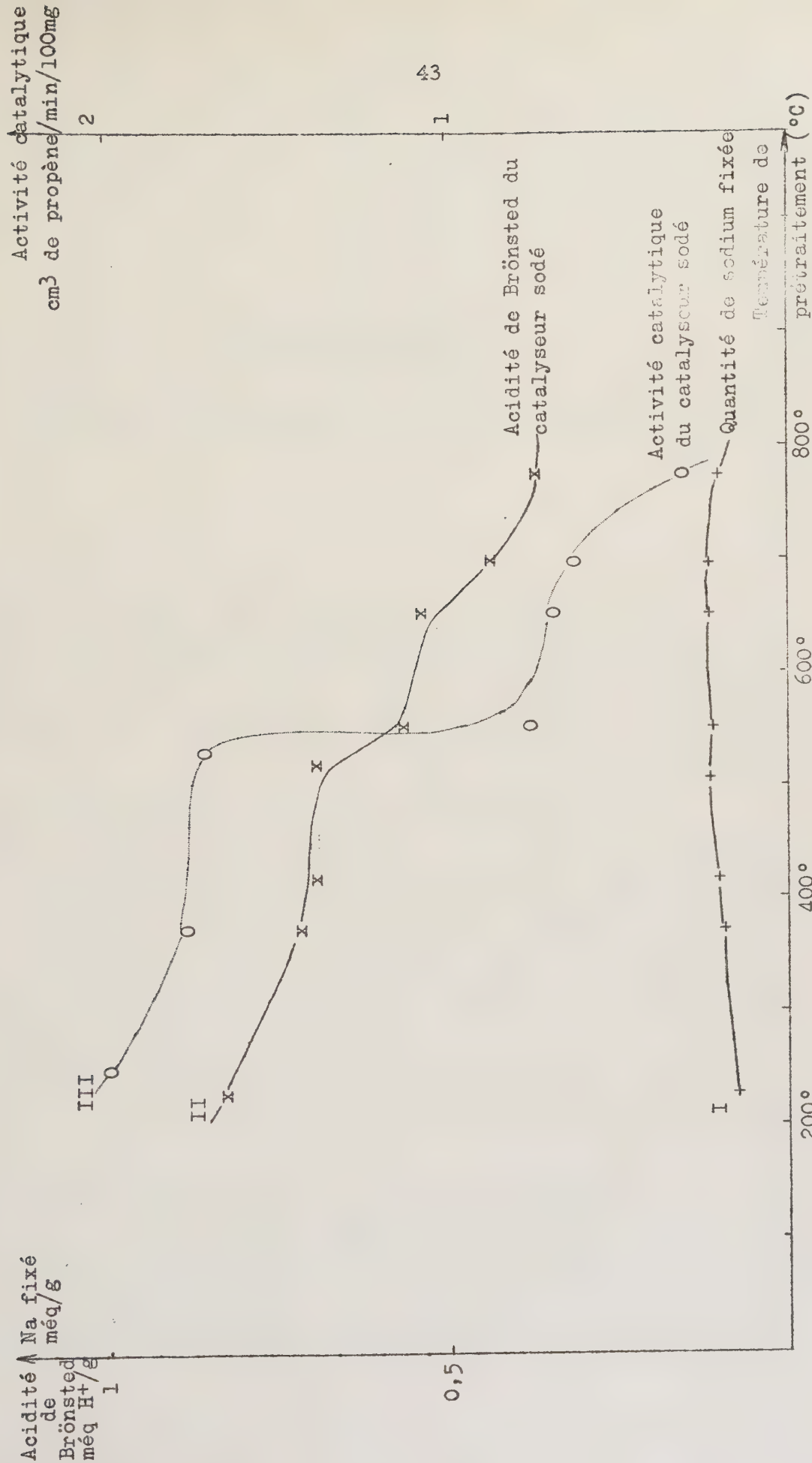
Le chauffage d'un gel mixte silice-alumine entraînant des modifications importantes de la nature et de la force de son acidité, il nous a paru intéressant de suivre les variations de sa capacité d'échange au cours de l'évolution thermique.

Lors de l'échange par une solution de sel alcalin, les hydrogènes protoniques et hydroxydiques du solide participent à la réaction quel que soit l'anion de la solution. Nous connaissons pour le catalyseur Ketjen à 13 % d'alumine les variations de ces deux types de centres acides en fonction des prétraitements thermiques : la courbe I fig. 3 est relative à l'acidité protonique, UYTTERHOEVEN (37) donne dans sa thèse l'évolution correspondante de la teneur en hydroxydes du même solide. Il y a diminution du nombre d'hydroxydes superficiels à mesure que la température de préchauffage augmente.

A la lumière de ces résultats, il paraît facile d'interpréter la courbe 1 de la figure 11. Celle-ci donne la quantité de sodium fixée par le catalyseur à partir d'une solution de carbonate de sodium, en fonction des mêmes traitements. La teneur en sodium du solide a été dosée selon la méthode par activation déjà décrite. Le pH du milieu réactionnel (9,65) favorise une réaction d'échange plus complète et il y a fixation d'une quantité optimum d'ion sodium sur les sites acides. Les deux types de centres ci-dessus vont donc réagir et la quantité globale d'ions alcalins retenue par le solide doit varier avec la température, selon une courbe qui dépend des évolutions de ces deux acidités.

Aux basses températures, le nombre d'OH diminue plus vite que n'augmente l'acidité protonique, ce qui se traduit par une courbe décroissante. Le maximum d'acidité protonique fait apparaître un palier entre 400° et 600° suivi d'une nouvelle décroissance quand la température s'élève au-delà de 600°.

L'allure générale de cette courbe est assez comparable à celle (fig. 2) représentant l'activité craquante (craquage du cumène) du même catalyseur.



Ketjen-13% chauffé puis sodé avec une solution de ClNa à 58,5 g/l.

Figure 12

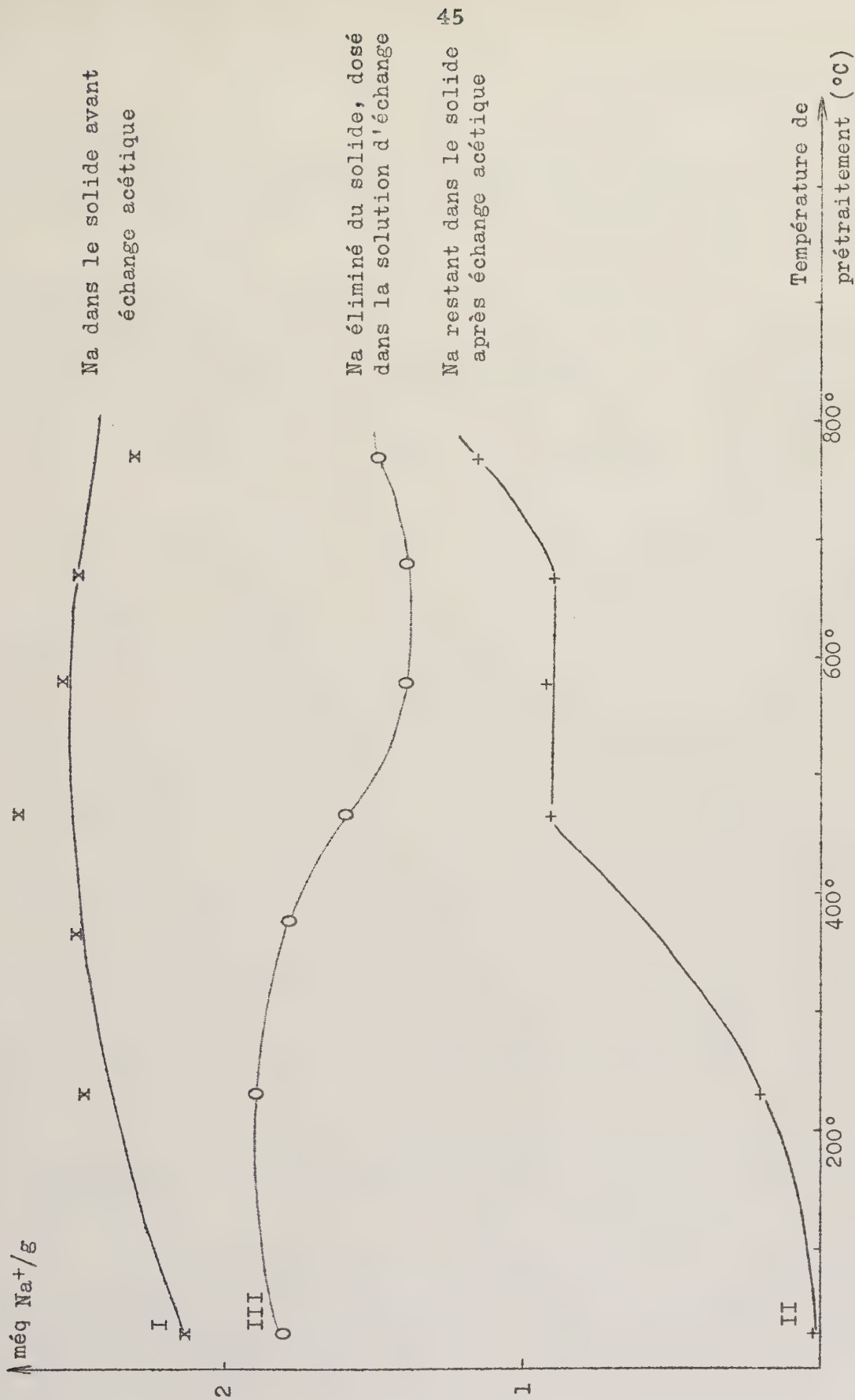
TROISIEME PARTIE.

GEL MIXTE SODE, CHAUFFE A DIFFERENTES TEMPERATURES JUSQU'A EQUILIBRE PONDERAL PUIS ECHANGE.

Nous exposerons plus loin les hypothèses que nous suggérons pour expliquer l'ensemble des faits expérimentaux relatés jusqu'ici. Nous pensons néanmoins tirer quelques conclusions préliminaires quant aux effets d'un traitement thermique du solide. Le phénomène exothermique irréversible décelé par ATD vers 500° - 600° se traduit à la fois par une modification de la force et du nombre des centres acides, et par un ralentissement dans la diminution de la capacité d'échange de l'ion sodium.

Ces deux faits mettent en évidence une évolution de la force de la liaison entre le solide et l'ion positif. Ils ont été constatés sur des catalyseurs acides, dans lesquels se manifeste donc la réaction exothermique entre 500° et 600° . Afin de déterminer si une telle modification se produit sur un gel ne présentant plus de pic exothermique à l'ATD, nous avons chauffé à différentes températures, un gel mixte silice-alumine précédemment préparé au laboratoire. Ce chauffage est suivi d'un échange du cation Na par le protocole d'une solution d'acide acétique. Le sodium contenu dans le solide et dans la solution d'échange est dosé par activation. La figure 13 rassemble les résultats obtenus. La courbe I est la ligne de base, donnant la quantité de sodium contenue dans le solide initial, quantité que nous avons déterminée après chauffage à diverses températures en vue de nous assurer de la reproductibilité des résultats.

L'échange par l'acide acétique sensiblement normal ayant été effectué sur le gel sodé chauffé, les quantités de sodium retenues par le solide sont portées sur la courbe II figure 13 en fonction du prétraitement thermique. Le cation semble d'autant plus difficilement échangeable par l'acide acétique que le catalyseur a été chauffé à plus haute température. Cependant, on note qu'entre 450° et 700° environ l'équilibre d'échange paraît être le même et le solide conserve entre ces températures la même quantité de sodium.



Gel A préparé sous forme sodée

Figure 13

L'allure générale de la variation est confirmée par la courbe III figure 13 représentant la quantité de sodium extrait du solide par le traitement acétique. On remarque le même ralentissement dans la rétention du sodium à partir de 400° - 500°.

En l'absence de tout phénomène perturbateur, on aurait pu penser que l'échange du sodium suit une courbe régulièrement croissante. Le palier qui apparaît, semble montrer que, bien qu'on n'observe pas de phénomène exothermique à l'ATD dans ce domaine de température, il se produit une modification des forces de liaisons entre le solide et les ions positifs superficiels. Cette réaction serait une première étape conduisant au phénomène exothermique irréversible apparaissant sur les gels mixtes acides.

CONCLUSIONS.

Nous nous sommes efforcé au cours de ce travail d'étudier le phénomène exothermique décelé sur les gels mixtes silice-alumine lors de leur évolution thermique, en nous attachant à préciser les modifications qui l'accompagnent. En effet, un examen par diffraction X ne permet pas de déceler de changement structural dans le domaine de température où il se manifeste, et le seul moyen d'approche reste l'étude des propriétés de surface perturbées par la réaction exothermique.

La surface du solide croît depuis la température ambiante jusqu'à un maximum atteint pour une température voisine de 400°. Au delà, vers 550° - 600° a lieu le phénomène exothermique irréversible. Dans ce même domaine de température, certaines propriétés superficielles du solide présentent des variations singulières. C'est ainsi que le nombre et la force des sites acides protoniques augmentent alors que le nombre des sites acides de Lewis diminue parallèlement et présente un minimum correspondant sensiblement au maximum d'acidité de Brönsted.

La capacité d'échange du gel mixte diminue moins vite dans cette même zone de température. Enfin, l'étude de l'activité dégradante du catalyseur montre que celle-ci décroît lorsqu'augmente la température de préchauffage et que cette décroissance est fortement accélérée vers 550°, lorsqu'a lieu la réaction exothermique, et vers 800°, température où le frittage du gel devient important.

La fixation d'ions sodium par le catalyseur fait baisser le nombre de ses centres protoniques et son activité catalytique. Par contre, son acidité de Lewis est inchangée quelle que soit la quantité d'ion alcalin qu'il retient.

Le pic exothermique décelé par ATD sur les gels mixtes acides n'apparaît plus sur les mêmes gels sodés. Ceci nous a conduit à effectuer sur les catalyseurs sodés une étude parallèle à celle de l'évolution des différentes acidités des masses de contact acides au cours de leur chauffage.

Il n'apparaît pas de variation du nombre ni de la force des centres protoniques d'un gel partiellement sodé. L'acidité de Lewis du même solide partiellement ou totalement sodé reste sensiblement constante jusqu'à un léger maximum vers 700°-800°.

On note aussi une évolution de la force de liaison de l'ion positif au solide, acide ou sodé, dans le domaine de température où se produit l'effet exothermique dans le catalyseur acide.

En l'absence de toute transformation cristalline, l'ensemble des faits exposés dans ce travail nous conduit à admettre une modification de la nature de la surface au cours de la déshydratation thermique du gel, altération que l'on peut schématiser comme suit :

L'eau qui est retenue peu énergiquement à la surface est éliminée au début du chauffage, ce qui se traduit par le large pic endothermique observé à l'ATD. Lorsque la température s'élève, il y a formation et libération de molécules d'eau aux dépens des groupes hydroxydes et des protons, ce qui crée à la surface des sites susceptibles de se réhydrater ultérieurement (75). Cette réhydratation est exothermique et s'accompagne d'une déformation plus ou moins importante de la molécule d'eau due à l'attraction exercée par l'acide de Lewis sur l'oxygène de l'eau et à la polarisation des liaisons. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau partiellement ionisée sont plus fortement acides que les protons présents initialement, par contre l'acide de Lewis est en partie neutralisé.

Il est à remarquer que l'acidité la plus forte apparaît à une température qui est celle choisie pour l'utilisation industrielle de ces catalyseurs.

Un gel sodé subit une déshydratation sensiblement identique mais le cation remplaçant le proton et certains hydrogènes hydroxydiques, il n'y a pas création de sites réhydratables. Au fur et à mesure de sa formation, l'eau s'élimine du solide ainsi qu'en témoignent la courbe régulière de déshydratation et l'absence de pic exothermique à l'ATD.

Il est certain que chacune des réactions précédemment définies ne se produit pas dans un domaine de température strictement limité et il y a recouvrement partiel de ces différentes étapes, conduisant à un phénomène global variable selon le solide étudié et les conditions dans lesquelles sont effectués les traitements thermiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) ANONYME, Oil Gas J. (U.S.A.) (1960) 58, 25, 94.
- (2) RUBINSTEIN A.N. et coll., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., (1959) 124, 5, 1076.
- (3) IKEBE K., J. Chem. Soc. Japan, (1958) 61, 4, 437.
- (4) BOND G.R., PAULSBORO N.J., US Patent Office, (1961), N° 2.985.595.
- (5) GAYER F.H., Ind. Engng Chem., (1933) 25, 1122.
- (6) RYLAND L.B., TAMELE M.W., WILSON J.N., Catalysis (EMMETT), Tome VII, 1-91.
- (7) MAPES and EISCHEMS, J. phys. Chem., (1954) 58, 1059.
- (8) NICHOLSON D.E., Nature, (G.B.) (1960) 186, 4725, 630.
- (9) O'REILLY D.E., LEFTIN H.P., HALL W.K., J. chem. Phys., (1958) 29, 4, 970.
- (10) FELDEN M., Thèse, Nancy (1959).
- (11) PANTCHENKOV G.M., KAZANSKAJA A.S., PETROJAN S.P., Zh. fiz. Khim. S.S.S.R., (1960) 34, 10, 2373.
- (12) OKUDA M., TACHIBANA T., Bull. chem. Soc. Jap., (1960) 33, 863.
- (13) LEFTIN H.P., HALL W.K., Actes du IIe Congrès International de Catalyse (Paris 1960) 1353.
- (14) GRENALL A., Ind. Engng Chem., (1949) 41, 1485.
- (15) WALLING C., J. amer. chem. Soc., (1950) 72, 1164.
- (16) BENESI H.A., J. amer. chem. Soc., (1956) 78, 5490.
- (17) JOHNSON C., J. phys. Chem., (1955) 59, 927.
- (18) HOLM V.C.F., BAILEY G.C., CLARK A., J. phys. Chem., (1959) 63, 2, 129.
- (19) TAMELE M.W., Discuss. Faraday Soc., (1950) 8, 270.
- (20) De MOURGUES L., Thèse, Lyon (1957).
- (21) HSIEH P.Y., Thèse, Rensselaer (U.S.A.) (1960).
- (22) ESCARD J., J. Chim. phys., (1954) 51, 638.
- (23) BARTH R.T., BALLOU E.V., Anal. Chem. U.S.A., (1961) 33, 8, 1080.
- (24) WEILL J.L., Thèse, Lyon (1960).
- (25) VOLTZ S.E., WELLER S.W., J. phys. Chem., (1958) 62, 5, 574.
- (26) KRYLOV O.V., FOKINA E.A., Problèmes de cinétique et catalyse Moscou S.S.S.R., (1955), 243.
- (27) RICHARDSON R.L., BENSON S.W., J. phys. Chem., (1957) 61, 4, 405.
- (28) CHESSICK J.J., ZETTLEMOYER A.C., J. phys. Chem., (1958) 62, 10, 1217
J. phys. Chem., (1960) 64, 9, 1131
- (29) HIRSCHLER A.E., SCHNEIDER A., Symposium on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis (1959).

- (30) PANTCHENKOV G.M., GRIAZNOVA Z.V., Zh.fiz.Khim. S.S.S.R. (1960) 34, 6, 1280.
- (31) HANSFORD R.C., Ind.Engng. Chem., (1947) 39, 7, 849.
- (32) TOPCHIEVA K.V., PANTCHENKOV G.M., KALIKO M.A., AGAFONOV A.V., FIGUSOVA L.I., KAMAKIN N.M., MIRSKY Ya.V., Vth World Petroleum Congress New-York (1959), Section 3, Paper 10.
- (33) HINDIN S.G., MILLS G.A., OBLAD A.G., J.amer.chem.Soc., (1951) 73, 278.
- (34) FRIPIAT J.J., GASTUCHE M.C., Bull.Soc.chim.Fr., (1958) 626.
- (35) HALDEMAN R.G., EMMETT P.H., J.amer.chem.Soc., (1956) 78, 13, 2917.
- (36) FRIPIAT J.J., Bull.Groupe Fr. Argiles, (1957) 9, 4, 23.
- (37) UYTTERHOEVEN J., Thèse, Louvain (1961).
- (38) WEISS H.G., KNIGHT J.A., SHAPIRO I., J.amer.chem.Soc., (1959) 81, 8, 1823.
J.amer.chem.Soc., (1960) 82, 5, 1262.
- (39) NACCACHE C., Thèse, Paris (1960)
IMELIK B., NACCACHE C., Bull.Soc.chim.Fr., (1961) 3, 553.
Comptes rendus, (1960) 250, 11, 2019.
- (40) NOLL W., DAMM K., FAUSS R., Kolloid Zh., (1960) 169, 13.
- (41) EYRAUD Ch., LENOIR J., CORBET F., Comptes rendus, (1959) 248, 1825.
- (42) TRAMBOUZE Y., Comptes rendus, (1951) 233, 648.
- (43) OBLAD A.G., MILLIKEN T.H., MILLS G.A., Revue Inst.Fr.Pétrole (1951), 6, 10, 343.
- (44) PAULING L., Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press 1939.
- (45) THOMAS G.L., Ind.Engng.Chem., (1949), 41, 2564.
- (46) TRAMBOUZE Y., DE MOURGUES L., PERRIN M., Comptes rendus, (1953) 236, 1023 ;
J.Chim. phys., (1954) 51, 11-12, 723.
- (47) DANFORTH J.D., Advances in Catalysis (1957), 558.
Actes du II^e Congrès International de Catalyse Paris (1960), 1271.
- (48) TAMELE M.W., RYLAND L.B., 115th A.C.S. Meeting, San Francisco (1949).
- (49) PANTCHENKOV G.M., KAZANSKAJA A.S., PECHEIKIN V.A., Zh.fiz.Khim., S.S.S.R., (1960) 34, 10, 2217.
- (50) TRAMBOUZE Y., PERRIN M., WEILL J-L., PRETTRE M., Comptes rendus, (1958) 247, 998.
Comptes rendus, (1959) 248, 228.
- (51) NAGEOTTE G., Thèse III^e Cycle (Catalyse), Lyon, (1959).
- (52) BOULIGYNE L.A., Zh. Neorg.Khim. S.S.S.R., (1960) 5, 3, 684.
- (53) GUTIERREZ RIOS et MATA ARJONA A., Anales de Fisica y Quimica, (1960), 56 B, 881.
- (54) BARTHOMEUF D., BUSSIERE P., LAVERLOCHERE J., Actes des Journées d'Etudes sur les applications des radioisotopes de courte période (Vienne), (1962) à paraître.

- (55) HAMMETT, DEYRUP, J. amer. chem. Soc., (1932) 54, 2721.
- (56) TRAN HUU THE, Thèse, Lyon (1955).
- (57) TURLIER P., Thèse, Lyon (1959).
- (58) BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.J.,
J. amer. chem. Soc., (1938) 60, 309.
- (59) DOBYCHIN D.P., TSELLINSKAJA T.F.,
Zh. priklad. Khim. S.S.S.R., (1959) 23, 3, 486.
- (60) de MOURGUES L., CAPONI J., J.I.S.I.C., Paris, (1961), 66.
- (61) TOPCHIEVA K.V., PLANOVSKAJA L.P., LUSHNIKOV V.V.,
Vest. Mosk. Univ. S.S.S.R., (1959) 14, 3, 151.
- (62) ANTIPINA T.V., ANDONINA E.N.,
Zh. fiz. Khim., S.S.S.R., (1959) 33, 1, 192.
- (63) MAATMAN R.W., PRATER C.D., J. phys. Chem., (1959) 63, 8, 1312.
- (64) FRILETTE V.J., WEISZ P.D., Gordon Conference on Catalysis (1961).
- (65) PRATER C.D., LAGO R.M., Advances in Catalysis (1956), 293.
- (66) PERRIN M., Comptes rendus, (1962) 254, 269.
- (67) TRAMBOUZE Y., PERRIN M., WEILL J.-L., BARTHOMEUF D.,
PRETTRE M., Actes du IIe Congrès International de Catalyse.
Paris (1960), 1313.
- (68) DANFORTH J.D., J. phys. Chem., (1953) 57, 448.
J. phys. Chem., (1954) 58, 1030.
- (69) ANTIPINA T.V., SINICYN M.D., Vest. Mosk. Univ. S.S.S.R.,
(1957), 1, 137.
- (70) TOPCHIEVA K.V., MOSKOVSKAJA I.F., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.,
(1958), 123, 5, 891.
- (71) Mac IVER D.S., ZABOR R.C., EMMETT P.H.,
J. phys. Chem., (1959) 63, 4, 484.
- (72) JURINAK J.J., VOLMAN D.H., J. phys. Chem., (1959) 63, 9, 1373.
- (73) MANTIN L., J. Chim. phys., (1954) 51, 648.
- (74) PANTCHENKOV G.M., AKISHIN P.A., VASIL'EV N.N.,
Problèmes de cinétique et catalyse, Moscou S.S.S.R., (1957), 373.
- (75) GARINO-CANINA V., Cah. Phys., (1956) 66, 29.

.....

INTRODUCTION	Page 1
I - Propriétés acides des gels mixtes silice-alumine	2
II - Constitution des sites catalytiquement actifs	3
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9
I - Préparation des catalyseurs	9
II - Analyse chimique	10
III - Propriétés texturales et structurales	14
IV - Propriétés catalytiques	17
CHAPITRE II - PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES GELS MIXTES SILICE-ALUMINE	19
CHAPITRE III - EMPOISONNEMENT DES CATALYSEURS	29
<u>1ère Partie</u> - Gel mixte silice-alumine sodé puis traité à différentes températures	31
<u>2ème Partie</u> - Gel mixte silice-alumine sodé après chauffage à différentes températures jusqu'à équilibre pondéral	40
<u>3ème Partie</u> - Gel mixte sodé, chauffé à différentes températures jusqu'à équilibre pondéral puis échange	44
CONCLUSIONS	47
BIBLIOGRAPHIE	49

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE
Ch. EYRAUD
J. DREUX
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen
L'Assesseur,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 28 juin 1962

le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOTIS

